

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Inorgánica I



TESIS DOCTORAL

**Valorización de residuos de construcción y demolición como puzolanas
alternativas para cementos eco-eficientes**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Eloy Asensio de Lucas

Directores

M^a Isabel Sánchez de Rojas Gómez

Moisés Frías Rojas

Madrid, 2016



VALORIZACIÓN DE RESIDUOS DE CONSTRUCCIÓN Y DEMOLICIÓN COMO PUZOLANAS ALTERNATIVAS PARA CEMENTOS ECO – EFICIENTES

Eloy Asensio de Lucas

Tesis Doctoral dirigida por:

M^a Isabel Sánchez de Rojas Gómez

Moisés Frías Rojas

Tutora:

M^a Luisa Veiga Blanco



Madrid, 2015



VALORIZACIÓN DE RESIDUOS DE CONSTRUCCIÓN Y DEMOLICIÓN COMO PUZOLANAS ALTERNATIVAS PARA CEMENTOS ECO – EFICIENTES

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Eloy Asensio de Lucas

Directores

M^a Isabel Sánchez de Rojas Gómez

Moisés Frías Rojas

Tutora

M^a Luisa Veiga Blanco

UCM, Facultad CC. Químicas, Dpto. Química Inorgánica I

Instituto Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja

Madrid, 2015

“Siempre parece imposible hasta que se hace”

Nelson Mandela

Me gustaría expresar mi gratitud a todas aquellas personas e instituciones sin las cuales, muy posiblemente la presente Tesis Doctoral, no habría visto la luz. Su ayuda, apoyo y confianza han sido fundamentales para la consecución de este objetivo.

En primer lugar, me gustaría agradecerle a mis directores de tesis, M^a Isabel Sánchez de Rojas y Moisés Frías la confianza que durante estos cuatro años han depositado en mí. Confianza sin la cual, no sería posible avanzar en el mundo de la investigación, y que unida a su inestimable ayuda, consejos y plena disponibilidad, me han acercado al máximo la posibilidad de evolucionar como investigador.

Gracias al Ministerio de Ciencia e Innovación por la financiación del proyecto BIA2010-21194, sin el cual no habría sido posible mi incorporación al Grupo de Investigación de Reciclado de Materiales con una beca FPI.

He de agradecer igualmente al Ministerio de Economía y Competitividad la posibilidad que me ha otorgado con la concesión de una beca para la realización de una estancia breve de poder interaccionar con otros grupos de investigación extranjeros de la Universidad de Colorado (Boulder).

A las empresas de reciclado de residuos de construcción y demolición españolas y americanas, base de la presente Tesis Doctoral, y que sin su ayuda desinteresada, este proyecto no habría comenzado su andadura. En especial, gracias Juan José porque siempre has conseguido sacar un minuto para dedicarnos.

Gracias a los doctores Ana Fernández, Ángel Palomo, M^a Teresa Blanco, Sagrario Martínez y Francisca Puertas.

En especial, gracias a las doctoras Ana Guerrero y Gloria Pérez porque siempre han estado cuando las he necesitado.

No puedo dejar de darles las gracias a las personas que me rescataron en favor de la ciencia en un congreso en Oviedo, fichándome para su grupo, Malu y Carlos, gracias. Gracias, porque con vosotros empezó todo.

Inma, Marisa, gracias por vuestra paciencia al comienzo y por introducirme en el mundo de la inorgánica.

Nines y Patricia, por las eternas peleas por los ordenadores en el despacho.

Agradecer al Instituto Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, así como a la dirección del centro donde he llevado a cabo durante los últimos cuatro años mi tesis doctoral, donde he de incluir a todo el mundo que ha hecho que todo este tiempo sea mucho más agradable y más llevadero, y que también me han ayudado con algún que otro ensayo: Borja, Esperanza, Cristina, Paco Pereira, José Lluca, Belén, José M^a Alonso, Bea, Mari Cruz, Virtudes, Álvaro, Eva, María, Maite, Marga, Paco, Alfredo, José Antonio, Pedro Carballosa, Virtudes, Ángela, a la gente del DIT: Fernando, Virginia, Fran, Teresa, Julián y Eduardo.

Gracias a Esther y María, siempre tenéis chuches para endulzar los días.

Gracias a Julio y a los chicos de mantenimiento.

Gracias Asun, porque de verdad que sin tu ayuda, tu preocupación y tu simpatía, todos los papeleos y temas burocráticos hubieran sido mucho más difíciles.

Gracias Antonio por facilitar cada tema informático que puede surgir.

Gracias a los miembros de la Asociación Cultural y Deportiva Eduardo Torroja de la cual soy vocal: Paz, Javi, David, Patricia y Manu.

Gracias a toda la gente que me ha acompañado a lo largo de estos cuatro años, y que muchos han llegado a convertirse en amig@s: Mar, Olga M., Paula, Patricia S. Nuria, Olga B., Inés, Sara, Qubo, Ivelisse, Inma, María José, Isa, Cris, Olga R. Pablo.

En especial, darles las gracias, pero también pedirles perdón a Celia y a Manu, porque ya sé que dejaros abandonados en una gasolinera no es lo ideal pero...tenía que hacerlo, lo entendéis, ¿verdad?

César, muchas gracias por ayudarme siempre que te lo he pedido.

Gracias Luz, porque todos los jueves de estos cuatro años, has sido capaz de decirme las cosas como son.

Gracias Juan Cumbreño, porque no hay nada que se te resista.

Qué decir de vosotros Maite y Pascual, daros las gracias es poco, sin vosotros nada de esto hubiera sido posible, las horas de tamizado y de DSC habrían sido infinitas si no me hubierais echado un cable.

No quiero olvidarme de todos aquellos chic@s que han pasado por el despacho durante periodos más o menos largos, y que en mayor o menor medida me han ayudado con la tesis: Javi, Rubén, María, Jose, Naiara, Imelda, Natalia, Erika, Itxel y Anabela.

Todos aquellos amigos, que me han apoyado moralmente: Juan, Víctor, Mario, Marco, Irene, Sonia, Dani, Ideen, David y a Pablo y Jorge (las dos terceras partes de Los Choris).

Gracias a toda mi familia, pero en especial a mis padres, Manolo y M^a Carmen, que gracias a sus sacrificios, soy lo que soy, y ahora puedo estar escribiendo estas líneas. Sois mi apoyo en cada situación de mi vida. Sin vosotros nada hubiera sido posible.

Lydia, gracias hermanita, porque en estos 30 años has sido capaz de darme una buena colleja cada vez que la he necesitado. Gracias a eso, estoy donde estoy.

Marcos & Sergio, solo os voy a decir una cosa, nunca dejéis de creer en vuestros sueños y de buscar vuestros objetivos, seguid el ejemplo de vuestra madre.

Por último no me gustaría acabar sin darte las gracias Patricia, sin ti, esto, no hubiera sido posible, han sido tres años en los que ha habido momentos dulces y momentos más amargos, pero siempre has estado ahí, conmigo, apoyándome y dándome fuerzas para terminar. Muchas gracias Amor. Por cierto, Guille, con esto acabo de escribir el libro.

De nuevo...MUCHAS GRACIAS!!

Os quiero

PD: Espero que no se me haya olvidado nadie, si es así... ¡Gracias y lo siento!

ÍNDICE

Resumen

1	Introducción.....	xix
2	Objetivos	xx
3	Resultados y Conclusiones	xxi

Abstract

1	Introduction	xxv
2	Objectives.....	xxvi
3	Results and Conclusions.....	xxvii

Glosario.....	xxxi
----------------------	-------------

I. Introducción.....	35
-----------------------------	-----------

1	Residuos de construcción y demolición	37
2	Gestión de RCD en plantas de reciclaje.....	40
2.1	Entrada de RCD en la planta	40
2.2	Acopio del residuo	42
2.3	Separación de los materiales	43

2.4	Productos finales.....	49
3	Aplicaciones actuales de los RCD	50
3.1	Los RCD en usos no ligados.....	50
3.2	Los RCD en usos ligados	51
4	Industria cementera	55
5	Puzolanas.....	59
5.1	Clasificación de las puzolanas	60
6	Bibliografía	65

II. Objetivos77

III. Técnicas instrumentales y metodologías de ensayo ...83

1	Técnicas Experimentales	83
1.1	Difracción de Rayos X (DRX)	83
1.2	Espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX)	86
1.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM/BSE) y análisis por energía dispersivas (EDX).....	87
1.4	Difracción de Rayos láser (DRL).....	89
1.5	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)	91
1.6	Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG).....	93
1.7	Porosimetría por intrusión de mercurio	94
1.8	Microscopía óptica de luz reflejada	96

2	Metodologías de ensayo	97
2.1	Recogida y preparación de las muestras.....	97
2.2	Estudio de la granulometría y el porcentaje cerámico de los residuos recogidos en planta	98
2.3	Determinación de la densidad.....	99
2.4	Determinación de la finura mediante permeabilímetro Blaine...	101
2.5	Metodología para la determinación del residuo insoluble.....	103
2.6	Metodología para la determinación de la sílice reactiva en los residuos de construcción y demolición	105
2.7	Metodología para la determinación de la pérdida por calcinación	109
2.8	Metodología para la determinación del contenido de sulfatos	110
2.9	Metodología para la determinación del contenido de cloruros....	112
2.10	Metodología para la evaluación de la actividad puzolánica	113
2.11	Consistencia normal	118
2.12	Inicio y final de fraguado	119
2.13	Estabilidad de volumen.....	121
2.14	Amasado de morteros	121
2.15	Consistencia en morteros	122
2.16	Preparación de probetas	123
2.17	Resistencias mecánicas	124
2.18	Medida del calor de hidratación en morteros mediante el método semi – adiabático	125

2.19	Durabilidad de pastas de cemento y morteros.....	128
3	Bibliografía	132

IV. Materiales empleados.....137

1	Residuos de construcción y demolición (RCD).....	137
2	Cemento Portland.....	139
3	Arena.....	139
4	Bibliografía.....	141

V. Resultados y discusión.....143

V.1. Residuos de construcción y demolición.....145

1	Acondicionamiento y caracterización de los residuos.....	147
1.1	Secado de las muestras.....	147
1.2	Granulometría y porcentaje cerámico de los RCD	148
1.3	Acondicionamiento de los RCD	152
1.4	Caracterización de los residuos.....	153
2	Conclusiones parciales	160
3	Bibliografía	161

V.2. Caracterización de residuos de construcción y demolición.....169

1	Caracterización de los RCD	170
1.1	Propiedades físicas.....	171
1.2	Composición química	175

1.3	Composición mineralógica.....	178
1.4	Análisis térmico diferencial y termogravimétrico.....	180
1.5	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).....	184
1.6	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energías dispersivas (SEM/EDX).....	186
2	Conclusiones parciales.....	190
3	Bibliografía	191
V.3. seguimiento de la reacción puzolánica en sistemas RCD/Ca(OH)₂.....		197
1	Disolución saturada de cal	197
2	Estudio de la cinética de reacción.....	201
2.1	DRX	202
2.2	FT-IR.....	204
2.3	Análisis termogravimétrico (TG/ATD).....	211
2.4	SEM/EDX.....	215
3	Conclusiones parciales.....	222
4	Bibliografía	224
V.4. Realización de mezclas con cemento.....		230
1	Realización de mezclas con cemento	230

V.5. Hidratación de pastas de cemento.....	233
1 Seguimiento de la hidratación de pastas de cemento por	
DRX	233
1.1 Evolución de las fases anhidras del cemento	236
1.2 Evolución de la portlandita a lo largo de la hidratación de las	
pastas de cemento	239
2 Seguimiento de la hidratación de pastas de cemento porATD/TG...	242
2.1 Evolución de los productos de hidratación formados	244
2.2 Evolución del contenido de portlandita en las pastas.....	247
3 Seguimiento de hidratación de pastas de cemento por FT-IR.....	249
4 Seguimiento de la hidratación de pastas de cemento por	
SEM/EDX.....	251
5 Influencia de la incorporación de RCD en la porosidad de pastas de	
cemento	257
6 Conclusiones parciales.....	264
7 Bibliografía	266

V.6. Comportamiento de los cementos diseñados en base a la normativa	
 europea vigente.....	271
1 Composición y designación	271
2 Requisitos químicos.....	273
2.1 Contenido en sulfatos y cloruros.....	273
2.2 Puzolanicidad de los cementos	275

3	Exigencias físicas y mecánicas	278
3.1	Estudio en pastas de cemento	278
3.2	Estudio en morteros.....	282
4	Conclusiones parciales	313
5	Bibliografía	317

V.7. Ensayos de durabilidad en pastas de cemento.....321

1	Durabilidad de pastas de cemento frente a disoluciones agresivas...321
1.1	Evolución en el aspecto visual de las probetas 324
1.2	Estudio de la durabilidad de las pastas de cemento frente a las disoluciones agresivas mediante DRX 327
1.3	Estudio de la durabilidad frente a disoluciones agresivas mediante ATD/TG..... 340
1.4	Estudio morfológico de los productos formados como consecuencia de la exposición a disoluciones agresivas mediante SEM/EDX 353
1.5	Evaluación de la inmersión en disoluciones agresivas mediante BSE/EDX..... 361
1.6	Comportamiento mecánico de las probetas..... 363
1.7	Porosidad en pastas de cemento expuestas a medios agresivos 370
2	Durabilidad de pastas de cemento frente a la carbonatación acelerada 374

2.1	Análisis preliminar de las probetas carbonatadas	375
2.2	Estudio de la carbonatación acelerada mediante DRX.....	380
2.3	Estudio de la carbonatación acelerada mediante ATD/TG.....	386
2.4	Estudio de la carbonatación acelerada mediante FT-IR	395
2.5	Estudio de la carbonatación acelerada mediante BSE	399
2.6	Influencia de la carbonatación acelerada en la porosidad de las pastas de cemento	404
3	Conclusiones parciales.....	407
4	Bibliografía	412

VI.Aplicaciones industriales de la investigación421

1	Desarrollo de patente	421
1.1	Aspectos innovadores y ventajas de las patentes.....	423
2	Diseño de mortero de con características acústicas.....	424
2.1	Dosificación del mortero.....	424
2.2	Realización del ensayo	425
2.3	Resultados obtenidos	429
3	Realización de mortero para fachada exterior.....	430
4	Fabricación de cemento con incorporación de RCD a nivel semi – industrial	433
4.1	Elección del RCD empleado	433
4.2	Acondicionamiento del RCD empleado.....	434
4.3	Preparación de cemento con adición.....	436

4.4	Viabilidad industrial de la fabricación del cemento con 25% de adición de RCD cerámico	438
5	Conclusiones parciales	446
6	Bibliografía	447

VII. Conclusiones451

1	Residuos de construcción y demolición.....	451
2	Caracterización de RCD	451
3	Seguimiento de la reacción puzolánica en sistemas RCD/Ca(OH) ₂	452
4	Hidratación de pastas de cemento	452
5	Comportamiento de los cementos diseñados en base a la normativa vigente	453
6	Ensayos de durabilidad en pastas de cemento.....	454
7	Aplicaciones Industriales	455
8	Conclusión global	456
9	Líneas futuras de la investigación	457

Anexo I461

RESUMEN

VALORIZACIÓN DE RESIDUOS DE CONSTRUCCIÓN Y DEMOLICIÓN COMO PUZOLANAS ALTERNATIVAS PARA CEMENTOS ECO - EFICIENTES

1 Introducción

La generación de residuos se incrementa según avanza el desarrollo tecnológico de las sociedades. Sin embargo, este progreso también repercute de forma positiva en la gestión y reutilización de los residuos, de forma que se busquen aplicaciones concretas al uso de los mismos.

En la actualidad, los residuos de construcción y demolición (RCD) constituyen un problema social, técnico y medioambiental en la actualidad es, por un lado, el gran volumen generados anualmente, y por otro lado, por las limitadas aplicaciones que tienen hoy en día.

Su gestión tiene lugar en las plantas de reciclado de RCD, en las cuales al final de diferentes etapas y procesos de trituración, se obtienen de forma mayoritaria dos tipos de fracciones: un residuo limpio de hormigón y un residuo mixto cerámico, los cuales actualmente son empleados principalmente en aplicaciones técnicas como relleno, material de drenaje, base o sub – base de carreteras o como árido reciclado en la fabricación de hormigones más sostenibles.

Debido al gran flujo de residuos que suponen, la necesidad de mejorar las tasas de reciclaje que presentan y en base a investigaciones previas donde los desechos cerámicos fueron empleados como adiciones puzolánicas con excelentes resultados, se plantea una nueva aplicación para los RCD: puzolanas alternativas para cementos eco – eficientes, convirtiéndose en la base de la presente Tesis Doctoral.

2 Objetivos

El objetivo principal de la presente Tesis Doctoral, es el diseño de nuevos cementos eco – eficientes a partir de la valorización de residuos de construcción y demolición como puzolanas alternativas en el cemento, y su estudio en base a diferentes porcentajes de material cerámico en su composición. La incorporación de dichos materiales debe ofrecer ventajas tecnológicas en relación a los cementos comerciales tradicionales y además, mejorar las condiciones ambientales y sociales.

Para el estudio tanto de la caracterización de los materiales como de los nuevos cementos diseñados, se han empleado diferentes técnicas instrumentales, entre otras la difracción de rayos X (DRX), la fluorescencia de rayos X (FRX), el análisis térmico diferencial (ATD/TG), la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y la microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX); así como metodologías propias y normalizadas destacando: la disolución saturada de cal (DSC) para la evaluación de la actividad puzolánica de los residuos, la evaluación del comportamiento mecánico y de la durabilidad de los nuevos cementos diseñados frente a diversos medios agresivos.

3 Resultados y Conclusiones

Los resultados más relevantes obtenidos de la presente Tesis Doctoral se pueden dividir en tres grandes bloques:

Residuos de construcción y demolición

El estudio de los RCD recogidos en 12 plantas de reciclado españolas, muestran diferencias en los tamaños de partícula y en el contenido cerámico, consecuencia de flujos intermitentes y poco homogéneos de residuos y a las diferentes necesidades del mercado.

Debido a su diversidad y heterogeneidad, se llevó a cabo un acondicionamiento previo de los residuos consistente en un proceso de secado y molienda para la obtención de finuras adecuadas para su incorporación al cemento.

Todos los RCD analizados presentaban composiciones químicas y mineralógicas similares y comparable a otros residuos y/o subproductos industriales actualmente empleados como adiciones activas en el cemento, en las que predominan los óxidos de naturaleza ácida ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 50\%$).

La actividad puzolánica de los RCD también era comparable a los residuos industriales utilizados tradicionalmente en la fabricación de cementos comerciales (humo de sílice y ceniza volante).

Propiedades científicas fundamentales para su posible incorporación al cemento.

Incorporación de RCD a la matriz de cemento

Una vez conocidas las características y propiedades de los RCD se llevó a cabo el diseño de nuevos cementos eco-eficientes e innovadores basados en la incorporación de dos RCD (W1 y W2) en porcentajes de sustitución del

cemento por 0, 10, 20 y 30%. Estos fueron elegidos por presentar diferente contenidos de material cerámico.

Se evaluó la cinética de reacción de los nuevos cementos diseñados (W130 y W230) en comparación con el cemento de referencia (OPC), mediante DRX, ATD, FT-IR y SEM/EDX, observándose 2 rasgos diferenciadores entre el OPC y los cementos W130 y W230: a) menores contenidos de portlandita en las pastas de cemento mezcla, como una consecuencia de la actividad puzolánica de los RCD, y b) mayores contenidos de fases hidratadas con el tiempo de hidratación. Entre ambos RCD, el residuo denominado W2 presentaba mayor actividad.

Todos los cementos diseñados con estos RCD, cumplen con la normativa europea vigente en relación a las propiedades físicas, químicas y comportamiento mecánico. Además, y debido a su velocidad de reacción puzolánica, pueden tener aplicaciones industriales en la fabricación de hormigones en masa con porcentajes de sustitución por encima del 30%, debido a su importante disminución del calor de hidratación con respecto al OPC de referencia.

Con respecto a la durabilidad de los cementos mezcla, fue evaluada en pastas de cemento frente a diferentes ambientes agresivos: disoluciones de cloruro sódico, sulfato sódico y agua de mar y ambientes saturados de CO₂. Dicha característica depende directamente del contenido cerámico en el RCD. Mayores contenidos de material cerámico en los RCD (W2) mejoran notablemente las prestaciones de los cementos en relación a RCD con menores contenidos de material cerámico (W1) y al OPC, cuando las pastas de cemento son sumergidas en los diferentes medios agresivos.

El cemento W230 presentaba un mejor comportamiento en atmósferas saturadas de CO₂ si se compara con W130.

Aplicaciones Industriales

Los buenos resultados obtenidos en la presente memoria doctoral, referente a las propiedades y comportamiento de los nuevos cementos diseñados, han permitido el desarrollo de una patente con carácter internacional (PCT/ES2014/070212).

Además, han sido estudiados como soluciones constructivas en la elaboración de morteros de revestimiento con características acústicas, con mejoras en el aislamiento frente a ruido de tráfico.

Por otro lado, se elaboró un mortero de revestimiento en una fachada exterior, cuyo comportamiento fue investigado durante un año de exposición a condiciones meteorológicas ambientales con buenos resultados (no se observó agrietamiento, fisuración ni eflorescencias).

Por último, en la presente investigación se realizó el estudio de viabilidad económica en la fabricación del cemento a escala semi – industrial. Como resultado de la misma, se extrajo que la fabricación de una tonelada de cemento mezcla es comercialmente competitiva en comparación con la misma tonelada de un cemento con cenizas volantes.

Tras el análisis de todos los resultados, se puede extraer las siguientes conclusiones finales: Por un lado, los residuos RCD pueden ser empleados como adiciones puzolánicas en la fabricación de cementos eco-eficientes e innovadores, por composición y puzolanicidad semejante a otros residuos y/o sub – productos industriales empleados tradicionalmente, y por otro lado, que la incorporación de RCD con 100% de contenidos cerámico mejoraban las prestaciones de los cementos OPC sin adiciones, a diferencia de un peor comportamiento frente a la carbonatación.

ABSTRACT

VALORISATION OF CONSTRUCTION AND DEMOLITION WASTE AS AN ALTERNATIVE POZZOLAN IN ECO – EFFICIENT CEMENTS

1 Introduction

Although waste generation increases with technological development, progress also has a beneficial impact on waste reuse and management, in which specific applications are sought for these materials.

Today construction and demolition waste (C&DW) constitutes a social, technical and environmental problem because of the vast amounts generated yearly and the narrow range of applications presently available for such waste.

They are managed at C&DW recycling plants where it is crushed in several stages to obtain two fractions: clean concrete and mixed clay – based waste, used primarily as fill, drainage material, in roads as a base or sub-base or as recycled aggregate to manufacture more sustainable concrete.

Given the enormous flows generated, the need to improve recycling rates and the findings of prior research in which clay-based waste was successfully used as a pozzolanic addition, a new application is proposed for C&DW: as an alternative pozzolan in eco-efficient cements, the idea around which this PhD. thesis revolves.

2 Objectives

The primary objective of the research conducted was to design new eco-efficient cements by valorising construction and demolition waste as an alternative pozzolan in cement manufacture and to study end product performance depending on the percentage of clay-based material in its composition. The inclusion of such materials should afford greater technological, as well as environmental and social, benefits than traditional commercial cements.

A number of instrumental techniques were deployed to characterise both the materials used and the new cements designed. These, included X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), thermal analysis (DTA/TG), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM/EDX). In addition, the author's own and other standard methodologies were applied, including a saturated lime test to evaluate the pozzolanic activity of the waste and the evaluation of the mechanical behaviour and durability of the new cements when exposed to aggressive media.

3 Results and Conclusions

The most prominent findings of the present research can be classified under three main headings.

Construction and demolition waste

The study of C&DW from 12 Spanish recycling plants showed differences in particle size and clay-based content as a result of the intermittent and non-uniform nature of the inflows and market needs.

To offset that diversity, the waste was pre-conditioned by drying and grinding the material to degrees of fineness suitable for inclusion in cement.

The chemical and mineralogical compositions of all the C&DW analysed were similar, with a prevalence of acidic oxides ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 50 \%$), and comparable to the composition of other industrial waste and by-products presently used as active additions in cement.

C&DW pozzolanicity was likewise comparable to the activity found in industrial waste traditionally used to manufacture commercial cement (silica fume and fly ash).

These were the properties that determined the possible use of this material as a cement addition.

Inclusion of C&DW in the cement matrix

Based on the characteristics and properties observed in the C&DW, new eco-efficient, innovative cements were designed, which contained one of two types of waste at replacement rates of 0, 10, 20 and 30 %. The two materials chosen (W1 and W2) had different clay-based material contents.

XRD, DTA, FTIR and SEM/EDX were used to compare the reaction kinetics in the new cements (W130 and W230) and in the reference OPC. Two

characteristics differentiated the latter from W130 and W230: a) the blended cements had a lower portlandite content as a result of high C&DW pozzolanicity; and b) they exhibited higher hydrated phase content at any given hydration time. W2 was the more reactive of the two waste materials. The physical, chemical and mechanical properties of all the cements designed with these C&DW materials were compliant with existing European requirements. Moreover, given their higher pozzolanicity and substantially lower heat of hydration than ordinary portland cement, they may be used at replacement ratios of over 30 % to manufacture bulk concrete.

Blended cement durability was evaluated by exposing pastes to aggressive environments: sodium chloride and sodium sulfate solutions and seawater, as well as CO₂-saturated media. Durability was observed to depend directly on the clay-based content in the C&DW. When the pastes were immersed in the aforementioned aggressive media, the material with a higher clay-based material content (W2) delivered considerably better performance than both the material with a lower percentage of clay (W1) and than the OPC.

Cement W230 behaved better in CO₂-saturated environments than W130.

Industrial applications

As a result of the good properties and performance observed and reported hereunder, the new cements designed were granted an international patent (PCT/ES2014/070212).

They were also studied in rough - casting mortars used as acoustic insulation, where they enhanced the mitigation of traffic noise.

Rough – casting mortar was prepared with these materials and applied to a façade. Monitoring showed that it performed well after a full year of exposure to the elements (no hairline or other cracking or efflorescence).

Lastly, cement manufacture was studied on a semi – industrial scale to determine its economic feasibility. The findings showed that 1 tonne of

commercially manufactured blended cement is competitive with 1 tonne of cement made with fly ash.

The conclusions drawn from an analysis of these results are as follows. In light of its composition and pozzolanicity, which are comparable to those of other more traditionally applied industrial waste and by-products, C&DW can be used as a pozzolanic addition in the manufacture of eco-efficient and innovative cement. Moreover, the inclusion of C&DW with a 100 % clay-based material content improves the performance of unadditioned OPC in all respects except resistance to carbonation.

GLOSARIO

NOMENCLATURA EMPLEADA EN LA QUÍMICA DEL CEMENTO:

A: Al_2O_3 = Óxido de aluminio (III) = alúmina

BA: Ceniza de caldera

C: CaO = Óxido de calcio

C_3S : $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ = Alita

C_2S : $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ = Belita

C_3A : $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ = Aluminato tricálcico

C_4AF : $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ = Fase ferrítica

C_4AH_{13} : $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ = Aluminato cálcico hidratado hexagonal

$\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$: $3\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ = Etringita = AFt

$\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ = Monosulfoaluminato cálcico = AFm

$\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = Yeso

CH: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ = hidróxido cálcico = Portlandita

C-S-H: Silicato cálcico hidratado de composición variable

C-(A)-S-H: Silicato cálcico hidratado que incorpora aluminio en su composición

CV: Ceniza volante

H: H_2O = Agua

HS: Humo de sílice

MK: Metacaolinita

RCD: Residuos de construcción y demolición

S: SiO_2 = Dióxido de silicio

ABREVIATURAS DE TÉCNICAS INSTRUMENTALES Y METODOLOGÍAS DE ENSAYO EMPLEADAS

ATD: Análisis térmico diferencial

BSE: Espectroscopía por electrones retrodispersados

DRL: Difracción de rayos láser

DRX: Difracción de rayos X

DSC: Disolución saturada de cal

EDX: Análisis por energías dispersivas de rayos X

FRX: Fluorescencia de rayos X

FT-IR: Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier

SEM: Microscopía electrónica de barrido

TG: Termogravimetría

NOTA: A lo largo de la presente Memoria, el separador decimal empleado, es el punto.

Capítulo I



INTRODUCCIÓN

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

El ser humano con sus actividades, siempre ha generado residuos. Esto no es un gran problema, cuando la población es relativamente pequeña y/o nómada. Los problemas surgen cuando los grupos comienzan a formar mayores comunidades, creando urbes cada vez más importantes.

A partir de estas situaciones es cuando la gestión y control de los residuos generados cobra mayor importancia. Políticas medioambientales poco exigentes a la hora de abordar estas circunstancias, pueden desembocar en el futuro en graves situaciones para las sociedades, donde destacan los problemas medioambientales (contaminación de suelos, aguas y aire), así como la deforestación y efectos nocivos para la salud humana. Desde hace siglos, las diferentes epidemias y plagas estaban asociadas con problemas de contaminación de aguas o con la acumulación de animales, que serían capaces de transmitir enfermedades como la peste o la rabia.

Debido a que el bienestar social está asociado al consumo de diferentes productos, y por tanto, de forma directa o indirecta con la generación de residuos, se hace imprescindible aplicar una gestión adecuada de los mismos. Los residuos, con una buena gestión, se pueden convertir en una fuente de materiales que contribuyen a la preservación de materias primas, a la producción de energía más limpia y económica y aun desarrollo industrial más sostenible.

En España, el Plan Nacional Integrado de residuos (PNIR) ¹ para el periodo 2008 – 2015, pretende servir de guía para el desarrollo de políticas específicas de gestión con el fin de mejorar las existentes actualmente.

Como objetivos generales presenta:

- Modificar la tendencia actual del crecimiento en la generación de residuos
- Erradicar el vertido ilegal
- Fomentar la prevención y la reutilización, el reciclado de la fracción reciclable así como la valorización de la fracción de los residuos no reciclable.
- Completar las infraestructuras de tratamiento y mejorar el funcionamiento de las ya existentes.
- Obtener estadísticas fiables en materia de infraestructuras, empresas gestoras y producción y gestión de residuos.
- Evaluar los instrumentos económicos y en particular los fiscales que se han puesto en práctica para promover cambios en los sistemas de gestión existentes. Identificar la conveniencia de su implantación de forma armonizada en todas las Comunidades Autónomas.
- Consolidar los programas I+D+i aplicados a los diferentes aspectos de la gestión de los residuos, incluyendo el análisis de la eficiencia de los sistemas de recogida, optimización de los tratamientos y evaluación integrada de los procesos completos de gestión, desde la generación hasta la eliminación.
- Reducir la contribución de los residuos al Cambio Climático fomentando la aplicación de las medidas de mayor potencial de reducción.

En el PNIR quedan incluidos:

- Residuos urbanos de origen domiciliario
- Residuos peligrosos vehículos fuera de uso
- Neumáticos fuera de uso
- Pilas y acumuladores
- Residuos de aparatos eléctricos y electrónicos
- PCB, PCT y aparatos que los contienen
- Lodos de depuradoras y aguas residuales urbanas
- Suelos contaminados
- Plásticos de usos agrarios
- Residuos de industrias extractivas
- Residuos industriales no peligrosos
- Residuos de construcción y demolición

Es en este último punto, se centra el trabajo de Tesis Doctoral.

1 Residuos de construcción y demolición

Los residuos de construcción y demolición (RCD) poseen una legislación específica aplicable, por la que se regula la producción y gestión de este tipo de residuos (RD 105/2008 de 1 de febrero) ². Esta legislación, supone un paso más en la creciente preocupación e interés medioambiental que la administración central y las comunidades autónomas llevan mostrando desde hace varios años por este tema, y que tuvo su máxima expresión con el Plan Nacional de Residuos de Construcción y Demolición 2001 – 2006 (PNRCD)³, en la que se abordaba el tratamiento, recuperación y reciclado de este tipo de desechos. Estos planes, han sido sustituidos por el ya mencionado PNIR.

Dentro de los objetivos de este plan en relación a los RCD, se encuentran:

- Recogida controlada y correcta gestión del 95% de los RCD a partir de 2011
- Reducción o reutilización del 15% de RCD en 2011
- Reciclaje del 40% de RCD a partir de 2011
- Valorización del 70% de los residuos de envases de materiales de construcción a partir de 2010

Por otro lado, también se propone priorizar las iniciativas sobre I+D+i para el desarrollo de mejoras tecnológicas para el tratamiento de los RCD, así como la búsqueda de salidas y usos comerciales de los materiales procedentes del tratamiento de los RCD.

Se convierte en obligatorio, a partir de dicho Real Decreto, la incorporación de un estudio de gestión de RCD en el proyecto de obras de edificación o construcción, que contenga como mínimo, una estimación de la cantidad de residuos producida, así como medidas referentes a su prevención, procesos de gestión y valorización de estos desechos. Se señala además, que las operaciones preferentes para este tipo de residuos, son la reutilización y el reciclado.

Esta reutilización y reciclaje, también van acompañadas de una valorización, donde se remarca que con el empleo de los RCD como áridos se consigue un ahorro de recursos naturales.

En España se estima que el consumo de áridos naturales conlleva la extracción de 451 millones de toneladas, de las cuales, el 65% se emplea en la fabricación de hormigón y asfalto. En los últimos años, convergen dos factores que hacen necesaria la utilización de los RCD: Por un lado, el incremento en la demanda de áridos, y por otro lado, las restricciones para apertura de nuevas canteras para su extracción.

Por lo tanto, se destaca la importancia que tiene la redacción de planes de actuación en relación a los RCD, ya que representan un volumen de residuos muy significativo a nivel mundial ⁴, y particularmente en Europa, donde se generan 530 millones de toneladas anuales aproximadamente, de las cuales 35 millones corresponden a las generadas en España ⁵. Esta producción de RCD se corresponde con el 25 – 30% del total de residuos sólidos generados⁶. Como consecuencia de ello, la reducción o prevención debe ser la primera opción durante la gestión, seguida de la reutilización, reciclado y valorización (incluyendo una valorización energética). La última opción contemplada es la eliminación en vertederos, con el objetivo final de alcanzar una sociedad sostenible ⁷ basada en las 3Rs ⁸.

Principalmente, los RCD están formados por una fracción pétrea (75%), predominando los residuos de naturaleza cerámica los que predominan con un 54% del total, tal y como se muestra en el gráfico de la **Fig. 1** ³.

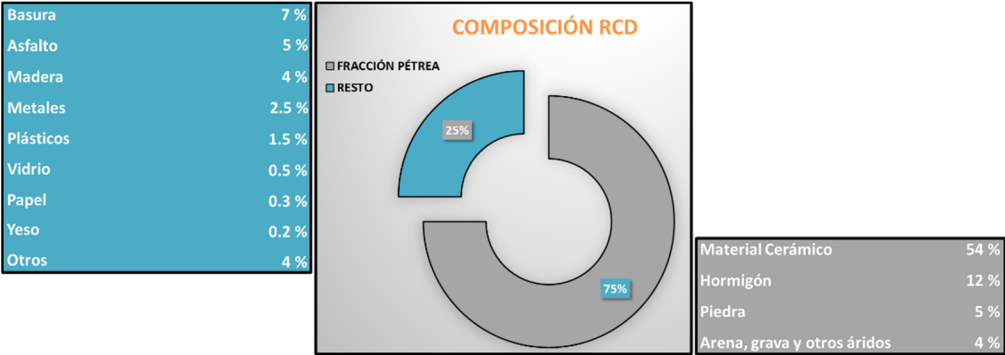


Fig. 1 Composición de los RCD

2 Gestión de RCD en plantas de reciclaje

40

La gestión de los residuos de construcción y demolición, comienza en los diferentes puntos de generación, y de forma mayoritaria, proceden de las actividades de construcción y demolición.

La gestión de los residuos en general, y de los RCD en particular, es una cadena donde cada eslabón es igual de importante que el anterior.

El primer eslabón de esta cadena, es la separación en origen, donde es primordial obtener residuos con la menor dispersión posible, consiguiendo por lo tanto, una gestión más eficiente, y a la larga, un menor coste económico, tanto para el generador de residuos, para el encargado de gestionarlos como para el eslabón final, que sería la comercialización del producto final obtenido.

De este proceso se encargan las plantas de reciclaje de RCD, donde a través de diferentes etapas bien diferenciadas, se pasa de un conjunto de materiales mezclados y heterogéneos, a productos homogéneos y controlados, que pueden ser utilizados en distintas aplicaciones industriales.

Las etapas que tienen lugar durante la gestión de los RCD, se describen a continuación:

2.1 Entrada de RCD en la planta

Los materiales que llegan a las plantas de reciclaje, y que reciben el nombre de RCD son aquellos procedentes de los procesos de fabricación de materiales de construcción (productos de desecho en la prefabricación, tanto de hormigón como cerámica, principalmente) y aquellas que provienen de la demolición en sí, ya sean de grandes construcciones, como de las obras de

remodelación y reforma llevadas a cabo por particulares. Estos materiales al llegar a la planta en camiones son controlados de diferentes formas:

- Visualmente

El aspecto visual se realiza en el punto de control a la entrada de la planta (Fig. 2), mediante la ayuda de cámaras de vigilancia, para visualizar el tipo de material recepcionado.

- Pesada

Mediante pesada del camión es posible corroborar el tipo de residuo que entra en planta. La densidad, es un buen indicador de la pureza o contaminación de los residuos. Residuos más limpios (mejor separación de origen) conllevan tasas de gestión menores.

- Documental

Cada entrada de residuos a la planta, se controla y documenta, de forma que en todas las plantas se lleva un registro documental de los mismos.



Fig. 2 Entrada de camiones a la planta de RCD

2.2 Acopio del residuo

42

Por norma general, las plantas de reciclaje de residuos de construcción y demolición, aceptan cualquier tipo de residuos provenientes de actividades derivadas de la construcción y de la demolición.

Los residuos una vez controlados a la entrada de la planta, se descargan en las zonas de acopio “Playas de descarga” (**Fig. 3**). Estas zonas, se encuentran cubierta e impermeabilizadas para evitar la posible contaminación de capas subterráneas inferiores.



Fig. 3 Playa de descarga

Los residuos pueden tener diversa tipología, predominando el hormigón y residuos de naturaleza cerámica. También en menores porcentajes pueden estar presentes otros materiales como el vidrio, madera, metal, plástico o yeso.

2.3 Separación de los materiales

Debido a las diferentes tipologías encontradas, mencionadas anteriormente, inicialmente se lleva a cabo un pre – tratamiento para separar los residuos distintos a la mencionada fracción mixta cerámica y de hormigón.

2.3.1 Pre – tratamiento

Las plantas de reciclaje presentan distintos contenedores señalizados donde este tipo de residuos son almacenados para su posterior gestión. En la mayoría de los casos, gracias a gestores externos especializados, como consecuencia de que en ocasiones la existencia de residuos como lubricantes, aerosoles, baterías, pinturas, aislantes, adhesivos, algunos tipos de fibras, o materiales contaminados por el contacto con los primeros, requieren de gestiones especializadas y autorizadas (Fig. 4).



Fig. 4 Separación de la fracción no pétrea

Una vez que la fracción pétrea se encuentra separada, las porciones de mayor tamaño (generalmente hormigón) son fácilmente separables, mediante el empleo de excavadoras y pinzas, a través de una primera trituración que facilita el posterior tratamiento y la separación de las armaduras metálicas. En este momento, se obtiene un primer producto limpio, con un contenido 100% de hormigón (**Fig. 5**). Dependiendo de las aplicaciones de uso final, el producto resultante puede ser sometido a etapas sucesivas de molienda para la obtención de diferentes granulometrías en función de la demanda social.



Fig. 5 Residuo limpio de hormigón

2.3.2 Alimentación

La alimentación de la planta se realiza mediante el empleo de una retroexcavadora que vierte el residuo sobre una tolva (**Fig. 6**) que tiene en su parte inferior una parrilla inclinada (pre – cribado) dotada de un movimiento oscilatorio que permite el paso del material de un determinado tamaño. Indicar que en el puesto de control, existe la posibilidad de activar aspersores permitiendo humedecer la muestra y disminuir la generación de polvo.



Fig. 6 Alimentación de la línea del proceso

2.3.3 *Trómel y separaciones neumática y magnética*

Una vez realizado el pre – cribado inicial, el residuo pasa a un trómel rotativo (Fig. 7) permitiendo que el producto avance hacia delante, a la vez que es capaz de ir cribando en función de la granulometría. Este producto es depositado sobre una cinta transportadora donde inicialmente, y por medio de un ventilador (Fig. 8), se separan los materiales con una naturaleza más ligera (plásticos que no han podido ser separados en la playa de descarga). Posteriormente, se llevará a cabo una separación (Fig. 9) de los materiales magnéticos de pequeño tamaño, evitando de este modo dañar las cintas transportadoras.



Fig. 7 Trómel



Fig. 8 Separación neumática



Fig. 9 Separación magnética

Este tipo de separación, consiste en la disposición de una cinta magnética rotatoria sobre la cinta transportadora captando todo material magnético que pasa, siendo éste depositado en un contenedor.

Con las distintas etapas durante el proceso, el material es cada vez más limpio y libre de materiales que durante esta gestión son considerados como contaminantes (yeso, maderas, plásticos, metales, etc.)

2.3.4 Cabina de triaje

Durante esta fase del proceso, se lleva a cabo la eliminación de materiales de origen no pétreo (plásticos, cartones, madera, metales, fibrocemento, etc.) que no hayan sido eliminados con anterioridad.

Estos materiales de desecho son enviados directamente a unos contenedores que se encuentran en la parte inferior de la cabina, facilitando de esta manera su separación y posterior gestión.

Destacar que al comienzo de la presente etapa, el residuo vuelve a ser humedecido por un circuito de aspersión.

A la salida de la cabina de triaje (**Fig. 10**), es posible obtener una fracción cerámica mixta.



Fig. 10 Cabina de triaje

2.3.5 Etapas adicionales en el proceso

A la salida de la cabina de triaje, se obtiene un producto con un elevado porcentaje de separación, que dependiendo de los distintos modelos de plantas de reciclaje de RCD, se puede incluir etapas adicionales en el proceso.

Dentro de estas etapas se encuentran:

48

- Separación de materiales ligeros

Complementando a la separación neumática para la reducción del porcentaje existente de materiales ligeros, es común el empleo de bañeras de lavado (**Fig. 11**), donde son eliminadas las partículas flotantes. El movimiento producido por el propio vertido de material, las partículas más ligeras no se queden atrapadas entre el material y se dispongan en la parte superior. Estas bañeras constan de unas paletas o cepillos que arrastran este material hasta un contenedor donde es depositado. Por el lado contrario, sale el material limpio que pasa directamente a la parte final del proceso de reciclado.



Fig. 11 Bañera de lavado

- Trituración secundaria

Los productos obtenidos pasan directamente a una trituradora de impacto que permite reducir el tamaño del producto. Además, señalar que el árido tratado se encuentra en estado húmedo, lo que disminuye la generación de polvo resultante de este proceso de trituración.

- Separación magnética secundaria

El producto saliente del proceso de trituración es sometido nuevamente a una separación magnética, garantizando de este modo la eliminación de cualquier elemento metálico que pudiera haberse desprendido durante la trituración.

2.4 Productos finales

Principalmente, los productos resultantes de la gestión llevada a cabo en las plantas de reciclaje, se divide en dos grandes grupos, un residuo limpio de hormigón (Fig. 5), obtenido durante el pre – tratamiento en la playa de descarga, y un residuo mixto cerámico (Fig. 12), obtenido tras el proceso de gestión completo.

Ambos productos, pueden variar en cuanto a granulometría se refiere en función de las necesidades de la planta y/o la demanda del mercado en función de las aplicaciones a las que vayan encaminados este tipo de materiales. En este sentido, cabe destacar que en la mayoría de las plantas de reciclaje de RCD, los molinos en los que se llevan a cabo las etapas de trituración, son móviles facilitando la molienda de cualquiera de las fracciones en cualquier localización de la planta.



Fig. 12 Residuo mixto cerámico

3 Aplicaciones actuales de los RCD

50

Actualmente los RCD poseen dos grupos de aplicaciones principales. Estas, están encaminadas al empleo de los áridos reciclados en usos no ligados y a los usos ligados, tal y como queda recogido en la Guía Española de Áridos Reciclados procedentes de RCD (Proyecto GEAR) ⁹.

3.1 Los RCD en usos no ligados

Los principales usos no ligados para los áridos reciclados, en base a la clasificación que establece el Pliego de Prescripciones Técnicas Generales para obras de carreteras y puentes (PG3 ¹⁰) se pueden agrupar en dos grandes grupos: explanaciones (y rellenos) y firmes.

Posiblemente, sean estas aplicaciones las menos investigadas, pero por el contrario, hacia las que más producción de árido reciclado se destina, alcanzando entre el 80 – 95% de la producción total ⁹ (datos de 2009). Expertos de todo el mundo encaminan sus investigaciones hacia la búsqueda de aplicaciones para los residuos de construcción y demolición en lo que a usos no ligados se refiere.

Jiménez y col. ^{11, 12} obtuvieron buenos resultados sobre el comportamiento e impacto medioambiental de áridos reciclados, basados en residuos de construcción y demolición para la construcción de tramos de carreteras rurales sin pavimentar en comparación con áridos naturales.

El empleo como base o sub – base de carreteras, también fue estudiado por Vegas y col. ¹³ con evaluación de las propiedades físicas, químicas y mineralógicas de este tipo de áridos reciclados, Rahman y col. ¹⁴ enfocaron sus investigaciones hacia el empleo de tres tipos de RCD (ladrillos machado,

árido de hormigón reciclado y basados en asfalto) en sistemas de pavimentos permeables, aprovechando las propiedades drenantes de este tipo de materiales.

3.2 Los RCD en usos ligados

En España, la normativa que regula los usos ligados es la Instrucción Técnica del Hormigón (EHE) ¹⁵ y los artículos referidos a pavimentos en el Pliego General de Condiciones (PG3) ¹⁰.

Previo a la redacción de dicha instrucción técnica, se llevaron a cabo un gran número de investigaciones, con la finalidad de evaluar la influencia que este tipo de áridos reciclados procedentes de los RCD tenían sobre el hormigón.

De esta manera, en 1996 aparece la primera Tesis Doctoral nacional realizada por Barra ¹⁶, en la que recoge la producción de hormigones con árido reciclado con buenas prestaciones en resistencia y durabilidad, lo cual requiere el conocimiento de las características del árido reciclado y ajustar a ellas los procesos de dosificación y producción. Gómez y col. ¹⁷ analizaron un hormigón reciclado con sustitución parcial de áridos naturales por los áridos reciclados de hormigón. En 2000, Natalini y col. ¹⁸ concluyen que la reutilización de los RCD lleva a una economía en los gastos de la construcción eliminando los gastos de transporte, lo cual representa un ahorro de materiales y recursos naturales. En 2001, Parra ¹⁹ presentó su Tesis Doctoral encaminada a la caracterización de RCD de la Comunidad de Madrid como áridos reciclados para la fabricación de hormigones. Entre otras, concluyeron que se debe limitar el contenido de árido reciclado en función de su naturaleza para que la mezcla proporcione unas propiedades aceptables del hormigón reciclado. En 2002, se presentó otra Tesis Doctoral realizada por González ²⁰,

en la que se concluyó la posibilidad de obtener hormigones reciclados estructurales sustituyendo el 50% de los áridos gruesos por áridos reciclados.

Ryu ²¹ estudió de los efectos que tenían los áridos reciclados en las características de resistencia del hormigón.

En 2003, Parra y col. ²² describieron el modo de elaborar un hormigón a escala industrial, con áridos reciclados. En este mismo año, Alaejos y Sánchez ^{23, 24}, comenzaron distintas investigaciones encaminadas a fijar los requisitos que deben cumplir los áridos reciclados procedentes de hormigón estructural.

Estos estudios han desembocado en la EHE – 08, normativa de obligado cumplimiento para el proyecto y ejecución de hormigón estructural.

En el Anejo 15 de la citada Instrucción se recogen, por primera vez, las recomendaciones específicas sobre la utilización de árido reciclado procedente de machaqueo de residuos de hormigón, para su empleo en hormigón estructural, en la que se limita el contenido de árido reciclado hasta un 20% de sustitución del árido natural.

En el 2013, Wagih y col. ²⁵ estudiaron la sustitución de RCD como árido reciclado para la fabricación de hormigón estructural en Egipto, mostrando que sustituciones del 25% no mostraban cambios significativos en las propiedades del hormigón; mientras que las propiedades de los hormigones se afectaban cuando la sustitución era del 100%. En el Anejo 18 de la EHE - 08, se recoge sustitución del 100% solo para el empleo del hormigón no estructural.

En ninguno de los casos, se contempla la posibilidad de llevar a cabo sustituciones de árido natural por RCD de naturaleza cerámica. Muchos investigadores enfocan sus trabajos en el estudio de RCD de diferente naturaleza al árido procedente del hormigón, ampliando de esta manera el abanico de posibilidades que este tipo de residuos ofrece, con la finalidad de

evaluar el empleo de estas nuevas tipologías de árido en la fabricación de hormigones.

Así, en el año 2008, Gomes y de Brito ²⁶ estudiaron hormigones estructural con la incorporación de árido reciclado de hormigón y árido cerámico procedente de la demolición de un muro en el desarrollo de la durabilidad de los hormigones fabricados.

En 2011, Yang y col. ²⁷ estudiaron la influencia que los niveles de ladrillo machacado junto con árido procedente de los residuos ejercen sobre las propiedades de los hormigones fabricados, para poder establecer los límites para los cuales las propiedades del hormigón se afectan respecto a hormigones fabricados con árido natural o con cierto porcentaje de árido machacado de los residuos de hormigón.

A partir del 2012, Medina y col. ^{28,29} comenzaron a estudiar la sustitución del árido natural por árido grueso reciclado, formado por residuos procedentes de la industria de sanitarios. Estos materiales, debido a sus propiedades físicas, químicas y mecánicas, presentaban una excelente alternativa al empleo de áridos de otra naturaleza. Los resultados obtenidos durante las investigaciones, con sustituciones de 15, 20 y 25% de árido natural, dejaron clara la viabilidad de su empleo en la producción de hormigones con propósitos estructurales.

Bogas y col., ³⁰ incluso han estudiado, la influencia que tiene la procedencia de los hormigones reciclados. Los resultados reflejaron que era posible emplear los áridos obtenidos de hormigón ligero no estructural para su uso como áridos en hormigón estructural; mientras que para la fabricación de hormigón estructural, no se encontraron buenos resultados cuando los áridos eran sustituidos por los procedentes de hormigón no estructural.

Con la finalidad de evaluar la influencia que los áridos reciclados pueden tener sobre las propiedades de los hormigones fabricados, Medina y col., ³¹

por un lado, estudiaron el empleo de áridos reciclados de baja calidad, formados por la fracción de hormigón, asfalto (19%), árido no ligado (28%) y residuos basados en arcilla (5%) y con la posibilidad de presentar partículas flotantes, con sustituciones del 25 y 50%, para fabricación de hormigones con resistencias y durabilidad suficientes para la construcción de viviendas. Por otro lado, han sido realizados ensayos relacionados con la durabilidad ³².

Más del 50% de los RCD obtenidos tras los tratamientos de gestión, corresponden con la fracción cerámica y están compuestos mayoritariamente por ladrillos y el mortero adherido. Actualmente, este tipo de residuos al no encontrarse recogidos en la EHE – 08, en la mayoría de las ocasiones, se reducen las posibilidades de su reutilización. En este sentido, y con la finalidad de otorgar posibles salidas comerciales a esta fracción cerámica, Zong y col. ³³, evaluaron el aumento de la permeabilidad al agua, aire y a la difusión de los cloruros de un hormigón reciclado usando ceniza volante y residuo procedente de ladrillos como árido.

Ledesma y col., estudiaron el empleo de arena procedente de estos residuos, en la fabricación de morteros eco – eficientes ³⁴.

Los resultados de las investigaciones previas llevadas a cabo, donde los RCD de diversa tipología son empleados en matrices cementantes como áridos reciclados en el hormigón con buenas prestaciones y propiedades, dan lugar a valorar la posibilidad existente de ampliar la aplicabilidad de dichos residuos, que tal y como ha sido mencionado, suponen un importante flujo de residuos en todo el mundo. Esta idea, acompañada de la conciencia existente acerca de que el sector cementero históricamente ha sido considerado como un sector poco respetuoso con el medio ambiente, pero que a su vez otorga la posibilidad de reciclar distintos tipos de residuos y/o subproductos industriales a lo largo de su proceso industrial (materias

primas, correctores, combustibles, adiciones), abren una nueva vía para los RCD.

4 Industria cementera

Tal y como ha sido comentado anteriormente, la industria cementera otorga multitud de posibilidades a lo largo de todo el proceso de fabricación del cemento, en lo que al aprovechamiento de residuos, y/o subproductos industriales se refiere, con el objetivo principal de conseguir procesos más eficientes y sostenibles ³⁵. La **Fig. 13** ³⁶ muestra un esquema del proceso de fabricación de cemento.

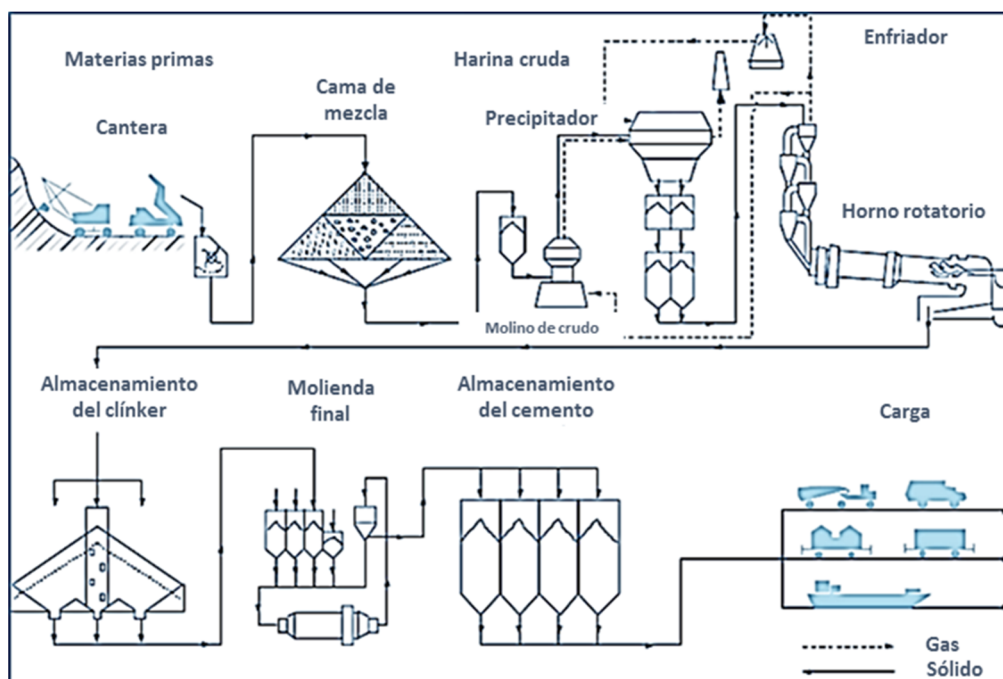


Fig. 13 Esquema del proceso de fabricación del cemento desde la cantera a la distribución

La utilización de diferentes materiales como materias primas alternativas, ya está implantada con el fin de reducir la explotación que tiene lugar en las canteras. Los materiales que principalmente se emplean son calizas, arcillas o su mezcla natural (marga). La roca basáltica, la cual posee usos limitados, ha sido estudiada como materia prima alternativa al empleo de arcillas en la producción de clínker ³⁷. También son empleados como materia prima, los recubrimientos de carbón agotados (SCL) procedentes de la fabricación del aluminio ³⁸. En la **Fig. 14** ³⁶, se muestra a modo de ejemplo, materias primas alternativas empleadas en la industria cementera alemana, en el año 2009. La mayoría de estos materiales, pueden ser empleados también como correctores de materias primas.

Los combustibles alternativos que se emplean principalmente en la industria cementera son:

- Neumáticos al final de su vida útil, procedentes de la industria del automóvil que, debido a su alto contenido en carbón, elevado valor calorífico y baja humedad, hacen de estos residuos unos de los combustibles alternativos más empleados ³⁹, incluso los alambres de refuerzo de los propios neumáticos pueden emplearse como materia prima alternativa, sustituyendo a fuentes naturales de hierro ⁴⁰.
- Los recubrimientos de carbón agotados (SCL), son residuos sólidos que se producen durante la fabricación del aluminio en las celdas electrolíticas. Hasta el 79% del SCL generado en Estados Unidos fue reciclado en los hornos de cemento ⁴¹, 7449 toneladas de SCL en 2009, se reciclaron en Australia, como combustible alternativo ⁴².
- Los lubricantes industriales, también son empleados como combustibles alternativos debido a su elevado poder calorífico, minimizando los costes del proceso ⁴³. En la mayoría de los casos,

estos lubricantes poseen valores caloríficos superiores a los del carbón empleado de forma tradicional.

- Lodos de aguas residuales y residuos animales ⁴⁴, también son empleados como combustibles alternativos en la industria cementera.

En la **Fig. 15** ³⁶, se muestran combustibles alternativos empleados en la industria cementera en Alemania en el año 2009.

Por último, en la etapa final del proceso, con la incorporación de adiciones activas al cemento, muchos son los residuos y sub – productos industriales incorporados. La incorporación de este tipo de materiales, posee tres claras ventajas:

- Reducción del contenido de clínker necesario por tonelada de cemento fabricado, y por lo tanto, disminución de los efectos que la fabricación del cemento provoca (explotación de canteras, consumo de combustibles fósiles, emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera, etc.)
- Valorización de residuos y/o sub – productos industriales
- Mejora de las propiedades de los cementos mezcla

La normativa europea vigente (UNE – EN 197-1:2011) ⁴⁵, recoge claramente las adiciones que se pueden utilizar para la comercialización de cementos en Europa: Escoria de alto horno, humo de sílice, cenizas volantes (silíceas o calcáreas), esquistos calcinados, caliza y puzolanas (naturales o calcinadas).

Group	Alternative Raw Material
Ca	Limestone / marl / chalk Others, such as: - lime sludge from drinking water and sewage treatment - hydrated lime - foam concrete granulates - calcium fluoride
Si	Sand Used foundry sand
Si-Al	Clay Bentonite / kaolinite
Fe	Iron ore Other input materials from the iron and steel industries, such as: - roasted pyrite - contaminated ore - iron oxide/fly ash blends - dusts from steel plants - mill scale
Si-Al-Ca	Granulated blastfurnace slag Fly ash Oil shale Trass Others, such as: - paper residuals - ashes from incineration processes - mineral residuals, e. g. soil contaminated by oil
S	Natural gypsum Natural anhydrite Gypsum from flue gas desulphurisation
Al	Input materials from the metal industry, such as: - residues from reprocessing salt slag - aluminium hydroxide

Fig. 14 Materias primas alternativas comúnmente empleadas en la industria cementera en Alemania

Alternative Fuels
Tyres
Waste oil
Fractions of industrial and commercial waste: - Pulp, paper and cardboard - Plastics - Packaging - Wastes from the textile industries - Others
Meat and bone meal and animal fat
Mixed fractions of municipal waste
Scrap wood
Solvents
Fuller earth
Sewage sludge
Others, such as: - oil mud - organic distillation residues

Fig. 15 Combustibles alternativos empleadas en la industria cementera en Alemania

5 Puzolanas

59

El término puzolana, se usa genéricamente para definir a unos materiales, que sin ser cementicios per se, tienen constituyentes que a temperatura ambiente y combinados con la cal en presencia de agua, forman compuestos estables e insolubles que se comportan como conglomerantes hidráulicos ⁴⁵, ⁴⁶. El $\text{Ca}(\text{OH})_2$ necesario para dicha reacción puzolánica, puede proceder directamente de la cal hidratada o de la hidratación del cemento portland.

Los orígenes de la utilización de puzolanas (tierras de Santorín) en morteros de cal que datan del siglo IV a.C. en la antigua Grecia. Posteriormente, los romanos descubren, que ciertos suelos volcánicos originarios de la comarca de Pozzuoli (a los pies del Vesubio) ⁴⁷, al ser mezclados con cal producían excelentes conglomerantes hidráulicos.

Las puzolanas, han sido empleadas desde la antigüedad. Ya los romanos levantaron multitud de edificaciones como panteones, coliseos, estadios, basílicas, acueductos o puentes empleando este tipo de materiales junto con la cal, llegando dichas construcciones hasta nuestros días

El empleo de puzolanas, se puede justificar desde diversas perspectivas:

- Técnica: dependiendo de su naturaleza, las puzolanas pueden otorgar a los cementos características especiales, en particular mejorando su comportamiento durable ^{46, 48, 49}.

Esto es debido a que la cal de hidrólisis (portlandita) de los silicatos cálcicos del cemento se combina con los componentes ácidos de la puzolana (SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3), dando lugar a silicatos y aluminatos similares a los cemento portland.

- Económica: las puzolanas se incorporan al final del proceso, durante la molienda del cemento, sin necesidad de pasar por el proceso de clinkerización, con el consecuente ahorro en energía.
- Medioambiental: la reducción en combustible consumido en el horno, provoca la emisión de menores cantidades de gases a la atmósfera. Esto está en consonancia con la política ambiental a nivel mundial, en la lucha contra el cambio climático y el esfuerzo de que la Unión Europea alcance el objetivo de la reducción del 80 – 90% de los gases de efecto invernadero en 2050 ⁵⁰⁻⁵².

Sin embargo, la disponibilidad de las puzolanas tradicionales, está disminuyendo debido a una explotación menos extensiva e intensiva, así como una tendencia a la baja en el establecimiento de nuevos emplazamientos, sobre todo con la intención de disminuir el impacto paisajístico y ambiental que esa explotación genera.

Las políticas medioambientales además, buscan la reducción en la acumulación de residuos, priorizando por tanto, el reciclado de residuos y/o sub – productos industriales para su empleo en la fabricación de cemento.

5.1 Clasificación de las puzolanas

Hacer una clasificación precisa de las puzolanas no es una tarea fácil, ya que bajo esta denominación se abarca materiales de distintos orígenes y composiciones, tanto química como mineralógica. Por tanto, en la bibliografía se pueden encontrar diversas clasificaciones entre otras como las realizadas por Calleja ⁴⁷, Masazza ^{53, 54}, Sersale ⁵⁵ o Soria ⁵⁶. Sin embargo, todas ellas coinciden en dividir las puzolanas en naturales y artificiales atendiendo a su origen.

5.1.1 *Puzolanas artificiales*

Las puzolanas basadas en residuos y/o subproductos industriales, son las denominadas puzolanas artificiales ⁵⁷, y es posible diferenciar dos grandes grupos: las generadas en procesos industriales: escorias de cobre, de silicio y manganeso, ceniza de caldera (BA) y catalizadores de craqueo catalítico (FCC); y las obtenidas a partir de residuos agro – industriales: cenizas de cáscara de arroz, cenizas de caña de azúcar, lodos de papel activados o bambú. Son muchos los investigadores que han centrado sus trabajos en el desarrollo y conocimiento de este tipo de materiales como adiciones puzolánicas. Así Frías y col. ⁵⁸ han estudiado la influencia que la incorporación de escorias silico – manganésicas tienen sobre la durabilidad de cementos con adición, Cheriaf y col. ⁵⁹, y Sanjuan y Menéndez ⁶⁰, han estudiado el empleo de mezclas de ceniza de caldera y cenizas volantes, en cementos mezcla. García de Lomas y col. ⁶¹ estudiaron, la influencia que la incorporación de los FCC en el cemento ejerce sobre el calor de hidratación en los morteros.

Muchos son las investigaciones llevadas a cabo en la última década enfocadas a los residuos agro – industriales y su valorización como puzolanas, de esta forma, un claro ejemplo, son los estudios llevados a cabo por Frías y col. ⁶², ⁶³, García y col. ⁶⁴ y Vigil y col. ⁶⁵ establecieron las bases científicas, técnicas y medioambientales para la reutilización de residuos papeleros como adición activa al cemento.

La investigación acerca de las cenizas de cáscara de arroz, aunque ya estudiadas a mediados de los 80's ⁶⁶, se están incrementando en el último lustro, estudiándose, tanto las condiciones de calcinación de este residuo agro – industrial para conseguir las mejores propiedades puzolánicas, como los efectos que su incorporación tiene sobre la estructura y microestructura en

los sistemas cementicios ^{67–70}. La ceniza procedente de la calcinación de la caña de azúcar también ha sido ampliamente estudiada, tanto la procedente de la paja de la caña de azúcar como la procedente del bagazo, con la finalidad de reutilizar la gran cantidad de cenizas debidas a la combustión de estos residuos (15 millones de toneladas) ^{71–76}.

5.1.2 *Puzolanas naturales*

De acuerdo a los análisis químicos encontrados en la literatura ^{47, 56, 77–83}, los diferentes tipos de puzolanas naturales no difieren demasiado en este sentido; sus componentes mayoritarios son la sílice, alúmina y el óxido de hierro de naturaleza ácida. Sin embargo, los porcentajes correspondientes de estos óxidos, al igual que la pérdida por calcinación, puede variar de unas puzolanas a otras dependiendo del tipo de puzolana y de su origen.

A su vez las puzolanas naturales se pueden subdividir en:

- Volcánicas: son puzolanas naturales de origen mineral surgidas de erupciones volcánicas explosivas depositándose en los alrededores del volcán. En función de la viscosidad, de la velocidad de enfriamiento y del contenido de gases del magma fundido original surgen: Las cenizas, la piedra pómez, las escorias y las bombas.
- No volcánicas: son aquellas que proceden de rocas de simple depósito como las arcillas y la sílice amorfa o las tierras de diatomeas, compuestas de esqueletos silíceos de microorganismos, depositados en el agua del mar (origen orgánico).
- Origen mixto: son los materiales que proceden de rocas compuestas estratificadas de distinto origen (volcánico, sedimentario y orgánico).

Además, se pueden definir como puzolanas naturales calcinadas según la normativa española y europea ⁴⁵, a aquellos materiales volcánicos, arcillas, esquistos o rocas sedimentarias que sufren una activación térmica.

Es conocido que los materiales arcillosos, inertes en un comienzo, alcanzan una gran actividad puzolánica, cuando son térmicamente activados a temperaturas entre 600 y 900 °C, y molidos a la misma finura que el cemento. Su composición, se basa principalmente en sílice y alúmina, y la pérdida del agua combinada durante la calcinación, destruye la red cristalina de las arcillas, dando lugar a materiales amorfos e inestables, siendo esta inestabilidad térmica la responsable de su actividad puzolánica ⁸⁴.

Un claro ejemplo dentro de la familia de los filosilicatos es la caolinita, después de ser activada térmicamente entre 500 y 700 °C, se transforma en metacaolinita, producto con elevada actividad puzolánica ⁸⁵⁻⁹⁰.

Por otro lado, la fabricación de materiales cerámicos (entre otros, tejas, ladrillos y azulejos), implica este tipo de procesos en las arcillas empleadas como materias primas. La industria cerámica produce millones de toneladas de estos materiales, de los cuales una fracción por defectos durante el proceso de fabricación (defectos dimensionales o fallo en las temperaturas de cocción), son considerados como desechos. Investigaciones llevadas a cabo por Sánchez de Rojas y col. ⁹¹⁻⁹³, Ay y Ünal ⁹⁴, Gonçalves y col. ⁹⁵ y Lavat y col. ⁹⁶ entre otros, muestran que la composición química y mineralógica de este cascote cerámico es similar a la de otros materiales empleados como puzolanas, así como su buen comportamiento puzolánico.

Estos materiales cerámicos de desecho, tal y como ha sido mencionado anteriormente, son considerados como RCD, junto con los residuos procedentes de las actividades derivadas de la construcción y la demolición. Los buenos resultados obtenidos por los investigadores con el empleo del cascote cerámico como adición puzolánica, y la similitud evidente entre estos

residuos y los RCD de base cerámica, hacen que se plantee la posibilidad de emplear estos RCD de base cerámica como adición puzolánica, considerándolos como puzolanas naturales calcinadas.

De esta manera, por un lado sería posible ampliar las aplicaciones en las que hoy en día son empleados estos residuos y que han sido ampliamente descritas en el presente capítulo, y por otro lado, dar una salida a los problemas generados por la dificultad en la explotación de las canteras para la obtención de puzolanas naturales, debida al impacto que provoca en el paisaje.

6 Bibliografía

- ¹ Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino, *Plan Nacional Integrado de Residuos para el periodo 2008 - 2015*, (2009).
- ² Ministerio de la Presidencia, *Real Decreto 105/2008 de 1 de Febreo*, (2008).
- ³ Ministerio de Medio Ambiente, *Plan Nacional de Residuos de Construcción y Demolición*, (2001).
- ⁴ G. Rodríguez, C. Medina, F.J. Alegre, E. Asensio, and M.I. Sánchez de Rojas, “Assessment of Construction and Demolition Waste plant management in Spain: in pursuit of sustainability and eco-efficiency,” *J. Clean. Prod.*, **90** 16–24 (2015).
- ⁵ European Commission, *Service contract on management of construction and demolition waste - SRI*, (2011).
- ⁶ M. Mália, J. de Brito, M.D. Pinheiro, and M. Bravo, “Construction and demolition waste indicators,” *Waste Manag. Res.*, **31** [3] 241–255 (2013).
- ⁷ M. del R. Merino, P.I. Gracia, and I.S.W. Azevedo, “Sustainable construction: construction and demolition waste reconsidered,” *Waste Manag. Res.*, **28** [2] 118–129 (2010).
- ⁸ M. Yeheyis, K. Hewage, M.S. Alam, C. Eskicioglu, and R. Sadiq, “An overview of construction and demolition waste management in Canada: a lifecycle analysis approach to sustainability,” *Clean Technol. Environ. Policy*, **15** [1] 81–91 (2012).
- ⁹ GERD, *Guía Española de Áridos Reciclados procedentes de RCD. Proyecto GEAR*. Fuego Editores, 2012.
- ¹⁰ Ministerio de Fomento, *Pliego de prescripciones técnicas generales para obras de carreteras y puentes*, (2015).

- ¹¹ Jiménez, Ayuso, Agrela, López, and Galvín, “Utilisation of unbound recycled aggregates from selected CDW in unpaved rural roads,” *Resour. Conserv. Recycl.*, **58** 88–97 (2012).
- ¹² Jiménez, Ayuso, Galvín, López, and Agrela, “Use of mixed recycled aggregates with a low embodied energy from non-selected CDW in unpaved rural roads,” *Constr. Build. Mater.*, **34** 34–43 (2012).
- ¹³ I. Vegas, J.A. Ibañez, A. Lisbona, A. Sáez de Cortazar, and M. Frías, “Pre-normative research on the use of mixed recycled aggregates in unbound road sections,” *Constr. Build. Mater.*, **25** [5] 2674–2682 (2011).
- ¹⁴ M.A. Rahman, M.A. Imteaz, A. Arulrajah, J. Piratheepan, and M.M. Disfani, “Recycled construction and demolition materials in permeable pavement systems: Geotechnical and hydraulic characteristics,” *J. Clean. Prod.*, **In Press** (2014).
- ¹⁵ Ministerio de Fomento, *Instrucción técnica del hormigón*, (2008).
- ¹⁶ Barra, M., “Estudio de la durabilidad del hormigón de árido reciclado en su aplicación como hormigón armado”; Universidad Politécnica de Cataluña, 1996.
- ¹⁷ Gómez, J.M., Agullo, L., and Vázquez, E., “Cualidades físicas y mecánicas de los agregados reciclados de concreto,” *Constr. Tecnol. IMCYC*, **15** [167] (1999).
- ¹⁸ Natalini, M, Klees, D., and Timer, J., “Reciclaje y reutilización de materiales residuales de construcción y demolición,” (2000).
- ¹⁹ Parra, J. L., “Caracterización de RCD de la Comunidad de Madrid como áridos reciclados para fabricación de hormigón”; Universidad Politécnica de Madrid, ETSI de Minas de Madrid, 2001.
- ²⁰ González, M. B., “Hormigones con áridos reciclados procedentes de demoliciones: dosificaciones, propiedades mecánicas y comportamiento estructural a cortante”; ETSI Caminos, canales y puertos de A Coruña, A Coruña, 2002.
- ²¹ Ryu, J. S., “An experimental study on the effect of recycled aggregate on concrete properties,” *Mag. Concr. Res.*, **54** [1] (2002).

- ²² Parra, J. L., Castilla, J., Palacios, P., and Puchol, L., “Áridos reciclados para hormigón. Prueba industrial”; in ETS de Arquitectura de Madrid, 2003.
- ²³ Sánchez, M. and Alaejos, P., “Árido reciclado procedente de escombros de hormigón para la fabricación de hormigón estructural,” *Cem. - Hormig.*, [850] (2003).
- ²⁴ Sánchez, M. and Alaejos, P., “Influencia del árido reciclado en las propiedades del hormigón estructural,” *Cem. - Hormig.*, [889] (2006).
- ²⁵ A.M. Wagih, H.Z. El-Karmoty, M. Ebid, and S.H. Okba, “Recycled construction and demolition concrete waste as aggregate for structural concrete,” *HBRC J.*, **9** [3] 193–200 (2013).
- ²⁶ M. Gomes and J. de Brito, “Structural concrete with incorporation of coarse recycled concrete and ceramic aggregates: durability performance,” *Mater. Struct.*, **42** [5] 663–675 (2008).
- ²⁷ J. Yang, Q. Du, and Y. Bao, “Concrete with recycled concrete aggregate and crushed clay bricks,” *Constr. Build. Mater.*, **25** [4] 1935–1945 (2011).
- ²⁸ C. Medina, M. Frías, and M.I. Sánchez de Rojas, “Microstructure and properties of recycled concretes using ceramic sanitary ware industry waste as coarse aggregate,” *Constr. Build. Mater.*, **31** 112–118 (2012).
- ²⁹ C. Medina, M.I. Sánchez de Rojas, and M. Frías, “Reuse of sanitary ceramic wastes as coarse aggregate in eco-efficient concretes,” *Cem. Concr. Compos.*, **34** [1] 48–54 (2012).
- ³⁰ J.A. Bogas, J. de Brito, and J.M. Figueiredo, “Mechanical characterization of concrete produced with recycled lightweight expanded clay aggregate concrete,” *J. Clean. Prod.*, (2014).
- ³¹ C. Medina, W. Zhu, T. Howind, M.I. Sánchez de Rojas, and M. Frías, “Influence of mixed recycled aggregate on the physical – mechanical properties of recycled concrete,” *J. Clean. Prod.*, **68** 216–225 (2014).

- ³² C. Medina, M. Frías, and M.I. Sánchez de Rojas, “Leaching in concretes containing recycled ceramic aggregate from the sanitary ware industry,” *J. Clean. Prod.*, **66** 85–91 (2014).
- ³³ L. Zong, Z. Fei, and S. Zhang, “Permeability of recycled aggregate concrete containing fly ash and clay brick waste,” *J. Clean. Prod.*, **70** 175–182 (2014).
- ³⁴ E.F. Ledesma, J.R. Jiménez, J. Ayuso, J.M. Fernández, and J. de Brito, “Maximum feasible use of recycled sand from construction and demolition waste for eco-mortar production – Part-I: ceramic masonry waste,” *J. Clean. Prod.*, (2014).
- ³⁵ M. Schneider, M. Romer, M. Tschudin, and H. Bolio, “Sustainable cement production—present and future,” *Cem. Concr. Res.*, **41** [7] 642–650 (2011).
- ³⁶ Verein Deutscher Zementwerke, *Environmental data of the German cement industry 2009*, (2010).
- ³⁷ M.Y. Hassaan, “Basalt rock as an alternative raw material in Portland cement manufacture,” *Mater. Lett.*, **50** [2–3] 172–178 (2001).
- ³⁸ Lechtenberg, D., “Spent cell linings from the aluminium smelting process as an alternative fuel and raw material for cement production,” *Glob. Cem. Mag.*, **January** 36–37 (2009).
- ³⁹ K.T. Kaddatz, M.G. Rasul, and A. Rahman, “Alternative Fuels for use in Cement Kilns: Process Impact Modelling,” *Procedia Eng.*, **56** 413–420 (2013).
- ⁴⁰ Kaantee, U., Zevonhoven, R., Backman, R., and Hupa, M., “Cement manufacturing using alternative fuels and the advantages of process modelling”; in *Proceedings*. Génova, 2002.
- ⁴¹ Alcoa, *Alcoa worldwide sustainability: Sustainability of operations: Environmental: Emissions and waste*, (2012).
- ⁴² Alcoa, *Alcoa in Australia: Environmental Management: Waste*, (2012).

- ⁴³ de Vos, S., Gortzen Mulder, J. E., Ligthart, T., and Hesseling, W., *LCA of thermal treatment of waste streams in cement kilns in Belgium*. Netherland Organisation for Applied Scientific Research, 2007.
- ⁴⁴ U. Kääntee, R. Zevenhoven, R. Backman, and M. Hupa, “Cement manufacturing using alternative fuels and the advantages of process modelling,” *Fuel Process. Technol.*, **85** [4] 293–301 (2004).
- ⁴⁵ AENOR, *Cement Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements*, (2011).
- ⁴⁶ H.F.W. Taylor, *Cement Chemistry*. Thomas Telford, 1997.
- ⁴⁷ Calleja, J., “Las puzolanas,” *Monogr. Inst. Eduardo Torroja Constr. Cem.*, [281] (1969).
- ⁴⁸ Calleja, J., “Los nuevos cementos europeos para hormigones,” *Cem. Hormig.*, [709] 1157–1181 (1992).
- ⁴⁹ R.E. Rodríguez-Camacho and R. Uribe-Afif, “Importance of using the natural pozzolans on concrete durability,” *Cem. Concr. Res.*, **32** [12] 1851–1858 (2002).
- ⁵⁰ *Infocemento*, (2011).
- ⁵¹ *Inst. Para Sostenibilidad Recur.*, (2011).
- ⁵² *Oficemen*, (2014).
- ⁵³ Massazza, F., “Chemistry of pozzolanic addition and mixed cements”; in Moscow, 1974.
- ⁵⁴ F. Massazza, “Pozzolanic cements,” *Cem. Concr. Compos.*, **15** [4] 185–214 (1993).
- ⁵⁵ Sersale, R., “Structure et caractérisation des pozzolanes et des cendres volantes”; in París, 1980.
- ⁵⁶ F. Soria Santamaría, “Las puzolanas y el ahorro energético en los materiales de construcción,” *Mater. Constr.*, **33** [190-191] 69–84 (1983).
- ⁵⁷ F. Pacheco-Torgal, S. Jalali, J. Labrincha, and V. M. John (eds.), *Eco-Efficient Concrete*. Woodhead Publishing, 2013.

- ⁵⁸ Frías, Sánchez de Rojas, and Rodríguez, “The influence of SiMn slag on chemical resistance of blended cement pastes,” *Constr. Build. Mater.*, **23** [3] 1472–1475 (2009).
- ⁵⁹ M. Cheriaf, J.C. Rocha, and J. Péra, “Pozzolanic properties of pulverized coal combustion bottom ash,” *Cem. Concr. Res.*, **29** [9] 1387–1391 (1999).
- ⁶⁰ Sanjuan, M. A. and Menéndez, E., “Experimental analysis of pozzolanic properties of pulverized coal combustion bottom ash compared to fly ash in Portland cements with additions”; in Madrid, 2011.
- ⁶¹ M.G. de Lomas, M.I.S. de Rojas, and M. Frías, “Pozzolanic reaction of a spent fluid catalytic cracking catalyst in FCC-cement mortars,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, **90** [2] 443–447 (2007).
- ⁶² M. Frías, O. Rodríguez Largo, R. García Jiménez, and I. Vegas, “Influence of Activation Temperature on Reaction Kinetics in Recycled Clay Waste–Calcium Hydroxide Systems,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **91** [12] 4044–4051 (2008).
- ⁶³ M. Frías, O. Rodríguez, I. Vegas, and R. Vigil, “Properties of Calcined Clay Waste and its Influence on Blended Cement Behavior,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **91** [4] 1226–1230 (2008).
- ⁶⁴ R. García, R. Vigil de la Villa, I. Vegas, M. Frías, and M.I. Sánchez de Rojas, “The pozzolanic properties of paper sludge waste,” *Constr. Build. Mater.*, **22** [7] 1484–1490 (2008).
- ⁶⁵ R. Vigil de la Villa, M. Frías, M.I. Sánchez de Rojas, I. Vegas, and R. García, “Mineralogical and morphological changes of calcined paper sludge at different temperatures and retention in furnace,” *Appl. Clay Sci.*, **36** [4] 279–286 (2007).
- ⁶⁶ J. Salas Serrano, P. Castillo, M.I. Sánchez de Rojas, and J. Veras, “Empleo de cenizas de cáscara de arroz como adiciones en morteros,” *Mater. Constr.*, **36** [203] 21–39 (1986).

- ⁶⁷ V.-T.-A. Van, C. Rößler, D.-D. Bui, and H.-M. Ludwig, “Mesoporous structure and pozzolanic reactivity of rice husk ash in cementitious system,” *Constr. Build. Mater.*, **43** 208–216 (2013).
- ⁶⁸ R.-S. Bie, X.-F. Song, Q.-Q. Liu, X.-Y. Ji, and P. Chen, “Studies on effects of burning conditions and rice husk ash (RHA) blending amount on the mechanical behavior of cement,” *Cem. Concr. Compos.*, **55** 162–168 (2015).
- ⁶⁹ J.H.S. Rêgo, A.A. Nepomuceno, E.P. Figueiredo, and N.P. Hasparyk, “Microstructure of cement pastes with residual rice husk ash of low amorphous silica content,” *Constr. Build. Mater.*, **80** 56–68 (2015).
- ⁷⁰ W. Xu, Y.T. Lo, D. Ouyang, S.A. Memon, F. Xing, W. Wang, and X. Yuan, “Effect of rice husk ash fineness on porosity and hydration reaction of blended cement paste,” *Constr. Build. Mater.*, **89** 90–101 (2015).
- ⁷¹ J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero, L. Díaz-Pinzón, and L.M. Ordóñez, “Sugar-cane bagasse ash (SCBA): studies on its properties for reusing in concrete production,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **77** [3] 321–325 (2002).
- ⁷² M. Frías, E. Villar-Cociña, and E. Valencia-Morales, “Characterisation of sugar cane straw waste as pozzolanic material for construction: Calcining temperature and kinetic parameters,” *Waste Manag.*, **27** [4] 533–538 (2007).
- ⁷³ G.C. Cordeiro, R.D. Toledo Filho, L.M. Tavares, and E.M.R. Fairbairn, “Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars,” *Cem. Concr. Compos.*, **30** [5] 410–418 (2008).
- ⁷⁴ M. Frías, E. Villar, and H. Savastano, “Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture,” *Cem. Concr. Compos.*, **33** [4] 490–496 (2011).
- ⁷⁵ G.C. Cordeiro, R.D. Toledo Filho, L.M. Tavares, and E.M.R. Fairbairn, “Experimental characterization of binary and ternary blended-cement concretes containing ultrafine

- residual rice husk and sugar cane bagasse ashes,” *Constr. Build. Mater.*, **29** 641–646 (2012).
- ⁷⁶ V.G. Jiménez-Quero, F.M. León-Martínez, P. Montes-García, C. Gaona-Tiburcio, and J.G. Chacón-Nava, “Influence of sugar-cane bagasse ash and fly ash on the rheological behavior of cement pastes and mortars,” *Constr. Build. Mater.*, **40** 691–701 (2013).
- ⁷⁷ Sánchez de Rojas, M.I., “Estudio de la relación estructura-actividad puzolánica de materiales silíceos españoles (origen: natural y artificial) y su utilización en conglomerantes hidráulicos”; Universidad Autónoma de Madrid, 1986.
- ⁷⁸ Sánchez de Rojas, Luxán, Frías, and García, “The influence of different additions on portland cement hydration heat,” *Cem. Concr. Res.*, **23** [1] 46–54 (1993).
- ⁷⁹ B. Uzal and L. Turanli, “Studies on blended cements containing a high volume of natural pozzolans,” *Cem. Concr. Res.*, **33** [11] 1777–1781 (2003).
- ⁸⁰ A. Moropoulou, A. Bakolas, and E. Aggelakopoulou, “Evaluation of pozzolanic activity of natural and artificial pozzolans by thermal analysis,” *Thermochim. Acta*, **420** [1–2] 135–140 (2004).
- ⁸¹ L. Turanli, B. Uzal, and F. Bektas, “Effect of material characteristics on the properties of blended cements containing high volumes of natural pozzolans,” *Cem. Concr. Res.*, **34** [12] 2277–2282 (2004).
- ⁸² L. Turanli, B. Uzal, and F. Bektas, “Effect of large amounts of natural pozzolan addition on properties of blended cements,” *Cem. Concr. Res.*, **35** [6] 1106–1111 (2005).
- ⁸³ B. Uzal and L. Turanli, “Blended cements containing high volume of natural zeolites: Properties, hydration and paste microstructure,” *Cem. Concr. Compos.*, **34** [1] 101–109 (2012).
- ⁸⁴ C. He, B. Osbaeck, and E. Makovicky, “Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects,” *Cem. Concr. Res.*, **25** [8] 1691–1702 (1995).

- ⁸⁵ B.B. Sabir, S. Wild, and J. Bai, “Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review,” *Cem. Concr. Compos.*, **23** [6] 441–454 (2001).
- ⁸⁶ Frías and Cabrera, J., “The effect of temperature on the hydration rate and stability of the hydration phases of metakaolin–lime–water systems,” *Cem. Concr. Res.*, **32** [1] 133–138 (2002).
- ⁸⁷ J. Ambroise, S. Maximilien, and J. Pera, “Properties of Metakaolin blended cements,” *Adv. Cem. Based Mater.*, **1** [4] 161–168 (1994).
- ⁸⁸ L. Trusilewicz, F. Fernández-Martínez, V. Rahhal, and R. Talero, “TEM and SAED Characterization of Metakaolin. Pozzolan Activity,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **95** [9] 2989–2996 (2012).
- ⁸⁹ M. Frías, Vigil de la Villa, R., R. García, O. Rodríguez, S. Goñi, and I. Vegas, “Evolution of mineralogical phases produced during the pozzolanic reaction of different metakaolinite by-products: Influence of the activation process,” *Appl. Clay Sci.*, **56** 48–52 (2012).
- ⁹⁰ S.A. Abo-El-Enein, M.S. Amin, F.I. El-Hosiny, S. Hanafi, T.M. ElSokkary, and M.M. Hazem, “Pozzolan activity and hydraulic activity of nano-metakaolin,” *HBRC J.*, **10** [1] 64–72 (2014).
- ⁹¹ Sánchez de Rojas, Frías, Rivera, Escorihuela, and Marín, “Research about the pozzolanic activity of waste materials from calcined clay,” *Mater. Constr.*, **51** [261] 45–52 (2001).
- ⁹² Sánchez de Rojas, Marín, Frías, and Rivera, “Properties and Performances of Concrete Tiles Containing Waste Fired Clay Materials,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **90** [11] 3559–3565 (2007).
- ⁹³ Sánchez de Rojas, Marín, Rivera, and Frías, “Morphology and Properties in Blended Cements with Ceramic Wastes as a Pozzolan Material,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** [12] 3701–3705 (2006).

- ⁹⁴ N. Ay and M. Ünal, “The use of waste ceramic tile in cement production,” *Cem. Concr. Res.*, **30** [3] 497–499 (2000).
- ⁹⁵ J.P. Gonçalves, L.M. Tavares, R.D. Toledo Filho, and E.M.R. Fairbairn, “Performance evaluation of cement mortars modified with metakaolin or ground brick,” *Constr. Build. Mater.*, **23** [5] 1971–1979 (2009).
- ⁹⁶ A.E. Lavat, M.A. Trezza, and M. Poggi, “Characterization of ceramic roof tile wastes as pozzolanic admixture,” *Waste Manag.*, **29** [5] 1666–1674 (2009).

Capítulo II



OBJETIVOS

Capítulo II

OBJETIVOS

El presente Trabajo de Investigación se fundamenta en:

- **Investigación básica de:**
 - Propiedades de los residuos utilizados, analizando los diferentes tipos de tratamiento en las plantas de reciclaje de RCD y su conveniencia para que los residuos de origen cerámico que producen, sean apropiados para su empleo como puzolanas naturales calcinadas.
 - La aplicabilidad de los desechos cerámicos de RCD como adición puzolánica, verificando la naturaleza y composición de los desechos cerámicos.
 - Influencia de los productos contaminantes en las propiedades de los materiales de construcción diseñados; materiales con características puzolánicas.
- **Innovación:**
 - En las características de estos materiales, buscando nuevos diseños que permitan ponerlos en obra con unas garantías de durabilidad apropiadas, de manera que les haga ser preferidos no sólo por su carácter ecológico, sino por sus mejoras apreciables para el usuario final, para lo cual será necesario determinar la eficacia de los actuales procesos de tratamiento de las plantas de reciclaje de RCD.

- **Desarrollo:**

- De las medidas de actuación que contribuyan a optimizar los procesos de tratamiento de los materiales cerámicos en las plantas de reciclaje de RCD para mejorar las prestaciones como materiales de construcción, definiendo las operaciones de tratamiento que ayuden a eliminar los elementos contaminantes que pueden influir negativamente en las propiedades de los materiales diseñados, estudiando la viabilidad económica de las modificaciones y mejoras planteadas en los procesos de tratamiento de las plantas de reciclaje de RCD actuales, y definiendo los cambios coyunturales necesarios para su factibilidad.
- De aplicaciones enfocadas al empleo de RCD como adiciones puzolánicas en cementos.

Se plantea el diseño de nuevos materiales de construcción, procedentes de productos de base cerámica de RCD, que ofrezcan ventajas tecnológicas y además mejoren las condiciones ambientales.

Los **objetivos concretos** que se abordarán en la presente Memoria son:

1. Estudio de los modelos de Gestión de los RCD: Conocimiento de los procesos de gestión llevados a cabo en las plantas de reciclado de residuos de construcción y demolición (RCD).
2. Caracterización de los residuos: Determinar la composición química, mineralógica y morfológica, así como las propiedades puzolánicas de los RCD recogidos en plantas de gestión estudiadas.

3. Estudio del comportamiento de los RCD/cal, para analizar la influencia de estas nuevas puzolanas en la formación y evolución de las fases hidratadas resultantes.
4. Incorporación de RCD en matrices cementantes, y estudio de la influencia que estas nuevas adiciones puzolánicas ejercen sobre las fases hidratadas formadas.
5. Cumplimiento de la normativa vigente
6. Estudios de durabilidad
7. Viabilidad de los RCD en el sector de la construcción:
 - a. Fabricación de nuevos cementos eco – eficientes
 - b. Viabilidad económica

Capítulo III



TÉCNICAS INSTRUMENTALES
Y METODOLOGÍAS DE ENSAYO

Capítulo III

TÉCNICAS INSTRUMENTALES Y METODOLOGÍAS DE ENSAYO

En el presente capítulo de la memoria, se exponen las técnicas instrumentales, y los métodos de ensayos seguidos durante el desarrollo de la parte experimental de la tesis doctoral.

1 Técnicas Experimentales

1.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica es muy utilizada para llevar a cabo la identificación de los distintos compuestos cristalinos presentes en las muestras. La difracción de rayos X está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Los rayos X tienen longitudes de onda de angstroms, del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los rayos X se difractan con ángulos característicos de los planos de los cristales, obteniendo el correspondiente difractograma. El fundamento de esta técnica, se debe a la ley de Bragg para interferencias constructivas: cuando un haz de rayos X incide con un ángulo θ en una estructura ordenada, la ley establece que para que las ondas reflejadas estén en fase, y

que por tanto puedan dar lugar a una interferencia constructiva (difracción), es necesario que la diferencia de camino recorrido de las dos reflexiones sea múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente. De esta manera, se obtiene la expresión matemática **(a)**:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

(a) Ley de Bragg

donde,

n: número entero que representa el orden de difracción

λ : longitud de onda de la fuente de rayos

d: distancia interplanar (nm)

θ : ángulo de incidencia

Los sólidos cristalinos, que por tanto, poseen suficiente orden periódico, dan lugar a patrones de difracción bien definidos. Las distancias entre los diferentes planos que forman la red cristalina determinan el valor del ángulo de Bragg, cuya posición se considera como huella de identidad del sólido ordenado. De esta manera, los patrones de difracción suministran información inequívoca de la estructura cristalina.

La posición angular de los máximos de difracción se relaciona con los parámetros de la celda unidad (unidad más pequeña que se repite dentro de un cristal), mientras que las intensidades reflejan la simetría de la red y la densidad electrónica dentro de la celda unidad.

Para identificar las distintas especies mineralógicas presentes en un difractograma, se utilizó la base de datos incluida en el programa informático Diffrac Plus Evaluation.

Los difractogramas han sido realizados en un difractómetro de rayos X BRUKER AXS modelo D8 Advance sin monocromador (**Fig. 16**), donde el ánodo empleado es de cobre a 3 kW (Cu $K_{\alpha 1.2}$) y el cátodo de wolframio.

El difractograma de polvo se ha registrado para 2θ , comprendido desde 5° a 60° , para un tiempo de paso de 0.5 s y un tamaño de paso de 0.019732° . La intensidad de corriente y voltaje aplicados al tubo generador de rayos X ha sido de 30 mA y 40 kV y rendija de divergencia variable de 6 mm.

La preparación de las muestras consiste en una molienda de los materiales empleando un mortero de ágata hasta alcanzar un tamaño de partícula inferior a $63\ \mu\text{m}$, para de esta manera obtener un polvo fino y homogéneo. A continuación, se deposita una pequeña cantidad de muestra en un porta-muestras de aluminio y se compacta para asegurar de esta manera una superficie plana.

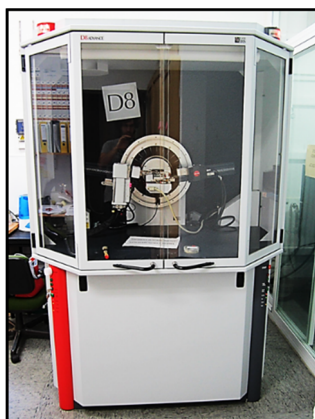


Fig. 16 Fotografía del difractómetro de rayos X empleado

En los diagramas de difracción de rayos X en la presente Memoria, únicamente se va a representar el intervalo 2θ , en el cual aparecen los máximos de difracción más importantes para cada uno de los compuestos.

1.2 Espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX)

Esta técnica permite conocer la composición química elemental de una sustancia, pudiendo ser las muestras que se analicen sólidas (en polvo) o líquidas. En el caso de la presente Memoria, todas las muestras analizadas son en polvo.

El análisis de los elementos mayoritarios y minoritarios tanto de los residuos recogidos en las plantas de reciclaje, como del cemento empleado como patrón, se realizó con un espectrómetro Philips PW1404 (**Fig. 17**), con un tubo de rayos X de Sc-Mo, con cinco cristales analizadores: Ge, LIF220, LIF200, PE y TLAP, las condiciones de trabajo fueron 40 kV y 70 mA y empleando como software Super-Q manager.

La preparación para el análisis consiste en mezclar 8 gramos de muestra, finamente molida con un tamaño de partícula inferior a 63 μm , con 0.1 gramo de Elvacite® bajo presión de 20 tm con el fin de obtener una pastilla; esta se seca a 30 °C en una cámara climática.



Fig. 17 Fotografía del equipo de fluorescencia de rayos X empleado

1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM/BSE) y análisis por energía dispersivas (EDX)

La utilización de estas técnicas combinadas, permite realizar el estudio morfológico y el análisis elemental de los componentes del material, al objeto de identificar los elementos presentes en el mismo.

Mediante el microscopio electrónico de barrido se obtiene una imagen ampliada de la superficie de la muestra a analizar, permitiendo el estudio de la morfología de la misma. El funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz de electrones muy concentrado, los cuales pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Estos electrones son recogidos y conectados por medio de un dispositivo electrónico, de modo que cuanto mayor número de electrones se recojan más brillo presentará la imagen obtenida. A medida que el haz de electrones barre toda la muestra, se representa la imagen completa de la misma, lo que permite la observación y caracterización superficial, suministrando información sobre aspectos morfológicos de zonas microscópicas.

En la espectroscopía de análisis dispersivo de rayos X (EDX) un haz de electrones incide sobre la muestra, produciendo su calentamiento. La mayoría de estos electrones incidentes interactúan con los átomos de la muestra dispersándose de dos maneras diferentes: elástica e inelásticamente. En la dispersión elástica, la trayectoria del electrón cambia, pero su energía cinética y su velocidad permanecen esencialmente constantes, a este proceso se conoce como retrodispersión electrónica (BSE). Esta técnica permite captar imágenes de la superficie de un material y obtener de ellas la composición elemental y su distribución topográficas. Sin embargo, en la dispersión inelástica, la trayectoria del electrón incidente es sólo ligeramente perturbada, pero pierde energía por causa de su interacción con los electrones

de la muestra. Las interacciones de tipo inelástico son las causantes de la emisión de rayos X, para ello los electrones de las capas internas de la muestra son removidos a causa de los electrones incidentes, dejando huecos vacantes que son ocupados por los electrones de las capas externas, emitiendo una radiación característica (rayos X).

Estos rayos X son analizados, registrándose el número de fotones en función de la energía, de modo que se obtienen gráficos que muestran picos cuyas posiciones brindan información sobre los átomos presentes y cuyas áreas son proporcionales a la cantidad de dichos átomos en la muestra. De este modo, se obtiene información acerca de la composición de la muestra, aunque debe tenerse en cuenta que, debido a que los haces incidentes tienen alta energía (típicamente 10-25 keV), éstos penetran en la muestra a distancias del orden de algunas micras, por tanto, debe tenerse siempre presente que la composición obtenida corresponde a una capa de micras y no meramente a la superficie de la muestra.

Las muestras para microscopía electrónica de barrido (SEM) son fijadas a un porta-muestras metálico mediante una lámina bi-adhesiva de grafito. La superficie se metaliza con carbón con objeto de garantizar la conductividad y evitar la posibilidad de que alguna de la señales de la muestra sea enmascarada.

Las muestras para microscopía electrónica de barrido por electrones retrodispersados (BSE), son embutidas en una resina epoxi o similar para, posteriormente, ser sometidas a un proceso de cortado con un disco de diamante, para finalmente, ser pulidas garantizando de esta manera una superficie perfectamente plana.

Durante todo el desarrollo de la presente Memoria, el estudio morfológico de todas las muestras se llevó a cabo empleando un microscopio electrónico de barrido marca HITACHI, modelo S4800 (Fig. 18), acoplado a un

espectrómetro de dispersión de energía de rayos X marca BRUKER nano, modelo XFlash Detector 5030, con fuente de wolframio, que permite realizar análisis químicos puntuales por energías dispersivas de rayos X con detector de silicio/litio y analizador DX.



Fig. 18 Fotografía del microscopio electrónico empleado

1.4 Difracción de Rayos láser (DRL)

El fundamento de esta técnica se basa en que las partículas dispersan la luz con un patrón de intensidad, que depende del tamaño de la partícula. Al incidir un rayo láser monocromático a través de un flujo gaseoso o líquido no reactivo (portadores de la muestra) se produce una difracción de la luz que, a través de un sistema óptico, origina en el detector una figura de difracción, cuya energía de difracción sigue la ley de Airy. Esta imagen difractada consiste en una serie de anillos concéntricos, oscuros y brillantes de forma alternativa (Fig. 19), alrededor de un área central brillante. La intensidad de los anillos es proporcional al número de partículas detectadas por el rayo láser y su forma depende de los diferentes tamaños de partícula existentes. Mediante una serie de aproximaciones matemáticas, se obtiene el cálculo de

la distribución de los tamaños de partícula a partir de las figuras de difracción obtenidas en el detector.

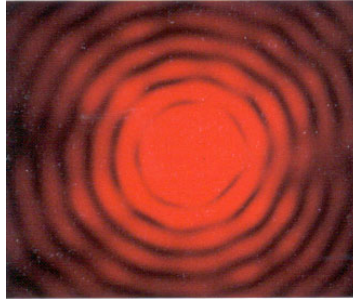


Fig. 19 Anillos de Airy

Esta técnica permite la determinación de los tamaños de partícula debido a que el ángulo de difracción del rayo láser es inversamente proporcional al tamaño de partícula.

El difractómetro láser utilizado fue un modelo SYMPATEC HELOS 12LA (**Fig. 20**) con dos sistemas de alimentación seco y húmedo, y un rango de medida entre $0.1\ \mu\text{m}$ y $1750\ \mu\text{m}$. Para la medida de los tamaños de partícula en el presente trabajo, fue el sistema de alimentación húmedo el empleado. Para todas las muestras, se utilizó isopropanol como líquido no reactivo. El sistema de alimentación lleva acoplado un equipo ultrasónico para dispersar las partículas ^{1, 2}.

El equipo de difracción láser, fue empleado en el presente trabajo de investigación, para el estudio granulométrico de los residuos estudiados, una vez llevada a cabo la molienda y obtenido un tamaño de partícula inferior a $63\ \mu\text{m}$.



Fig. 20 Fotografía del difractor de rayos láser empleado

1.5 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

91

Con la idea de complementar el resto de técnicas instrumentales y con el fin de obtener una caracterización lo más completa posible de todos los materiales, se empleó la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).

Esta técnica espectroscópica proporciona información sobre la variación en los enlaces químicos en el material, variaciones debidas tanto a cambios en los ángulos de enlace en las moléculas, como las distancias existente entre los átomos. El espectro infrarrojo se origina por una absorción de fotones con energía correspondiente a la región del infrarrojo (comprendida entre 4300 cm^{-1} y 10 cm^{-1}), que genera una transición entre niveles vibracionales en una molécula, dentro del estado electrónico en que se encuentre esa especie ³. Mediante esta técnica es posible el estudio tanto de muestras sólidas como líquidas y gaseosas.

Esta caracterización se llevó a cabo mediante un espectrofotómetro THERMO SCIENTIFIC modelo Nicolet 600 FT-IR (ver Fig. 21), barriendo

el rango de frecuencias comprendido entre 4000 y 400 cm^{-1} , realizándose 128 barridos y con una resolución espectral de 4 cm^{-1} .



Fig. 21 Fotografía del espectrofotómetro de IR con transformada de Fourier empleado

En la presente tesis doctoral, todas las muestras que se evaluaron se encontraban en estado sólido; aproximadamente 1 mg de muestra objeto de estudio, se moltura y homogeneiza junto con 300 mg de KBr en un mortero de ágata, sometiéndose posteriormente la mezcla a vacío y a una presión de aproximada de 5000 torr, obteniéndose de esta manera una pastilla homogénea, y que será introducida en el espectrómetro para la recogida del espectro ver **Fig. 22**, donde se presenta la prensa y el troquel empleado para la fabricación de la pastilla.



Fig. 22 Troquel y prensa empleados para la realización de las pasillas para FT-IR

1.6 Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG)

Esta técnica se utiliza para conocer las variaciones de peso con la temperatura de las muestras, así como el calor asociado a las transformaciones físico-químicas experimentadas por las muestras durante su calentamiento, pudiendo estudiarse en diferentes atmósferas, de aire o inerte (si el gas empleado es N_2).

El equipo empleado para llevar a cabo estos análisis fue un SATQ600 de TA instruments (**Fig. 23**), de doble brazo, en uno de ellos, se encuentra un crisol de platino vacío, que es empleado como referencia, mientras que en el otro brazo, en otro crisol de platino, se introducen aproximadamente 30 mg de muestra, para llevar a cabo el análisis. El flujo de gas empleado tanto para el caso del N_2 como para el aire, es de $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

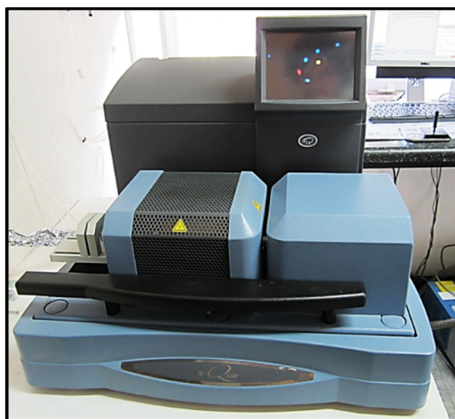


Fig. 23 Fotografía del equipo empleado para los ensayos de ATD/TG

Todas las muestras del presente trabajo de investigación que fueron evaluadas mediante el análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG), midiéndose en el rango de temperaturas comprendido entre 25 y 1000°C , siendo la velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

1.7 Porosimetría por intrusión de mercurio

El uso de esta técnica permite obtener información acerca de la estructura porosa de los materiales. Los parámetros fundamentales que se obtienen al realizar este ensayo son: la porosidad total, el diámetro de poro medio y la densidad de distribución del tamaño de poro.

Esta técnica se basa en los fenómenos de capilaridad generados por los líquidos que no mojan los sólidos con los que están en contacto. Así, un líquido como el mercurio cuyo ángulo de contacto con la superficie sólida es mayor de 90° (141°), se introduce dentro de los poros del material por aplicación de una presión superior a la ejercida por la fuerza capilar. La ecuación que relaciona la presión aplicada sobre el sistema con el diámetro de poro penetrado (μm), para un modelo cilíndrico, fue propuesta por Washburn (b):

$$D = \frac{-4\gamma \cos \theta}{P}$$

(b) Ecuación de Washburn

donde,

P: presión aplicada (MPa)

θ : ángulo de contacto (140°)

γ : tensión superficial de mercurio (480 dinas.cm⁻¹)

El ensayo de porosimetría consiste en inyectar mercurio a presión y registrar el volumen de mercurio absorbido. Para cada intervalo de presión considerado, el volumen de mercurio absorbido indica el volumen de poros de la muestra que tienen un determinado intervalo de tamaño de acceso. Por tanto, permite obtener una distribución de los diferentes tamaños de poros

presentes en el material, permitiendo de esta manera evaluar su microestructura.

En este trabajo de investigación, las muestras estudiadas mediante porosimetría por intrusión de mercurio, tenían unas dimensiones aproximadas de 1 cm^3 , y se llevó a cabo, un secado de la muestra a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, hasta peso constante.

Los ensayos de porosimetría por intrusión de mercurio se hicieron con un porosímetro de mercurio marca MICROMERITICS, modelo Autopore IV 9500 (Fig. 24) que alcanza una presión de 33.000 psi (227,5 MPa), y empleando un penetrómetro como el que se muestra en la figura (Fig. 25).



Fig. 24 Fotografía del porosímetro de mercurio empleado

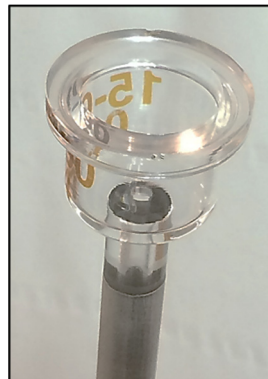


Fig. 25 Fotografía del penetrómetro empleado

Dependiendo de las presiones alcanzadas por los equipos, es posible el estudio de diferentes tamaños de poro (**Tabla I**).

Tabla I Rango de tamaños de poro estudiados en función de la presión

Presión alcanzada (psi)	Diámetro máximo de poro (μm)	Diámetro mínimo de poro (μm)
30000	900	0.0065
6000	900	0.0035

1.8 Microscopía óptica de luz reflejada

96

Un microscopio óptico es una herramienta basada en lentes ópticas que permiten observar objetos de pequeño tamaño. La difracción sufrida por los fotones que contiene el haz de luz depende de dos factores: la apertura numérica del sistema óptico (A_N) y la longitud de onda de la luz utilizada (λ), estableciendo un límite de aproximadamente 300 nm a la resolución óptica de los microscopios.

El microscopio empleado fue un NIKON, modelo SMZ-2T, equipado para la observación por luz transmitida y por luz reflejada, con un intervalo de zoom continuo de 1 a 6.3 aumentos que junto con oculares Nikon 10x Wide Field producen un rango de amplificación de 10 a 63 aumentos. Además cuenta con un sistema de fotografía digital, marca OLYMPUS, modelo DP25 (**Fig. 26**).

El empleo de este equipo durante el presente trabajo de investigación, permitió la toma de fotografías con mayor magnificación, con el fin de observar detalles que con cámaras convencionales no se llegarían a apreciar.



Fig. 26 Microscopio óptico con cámara de fotos empleado

2 Metodologías de ensayo

2.1 Recogida y preparación de las muestras

En todas las plantas de gestión de residuos de construcción y demolición visitadas donde se recogieron muestras para ser estudiadas, los residuos se seleccionaron mediante cuarteo, para que fueran lo más representativos posible respecto del total acopiado en la planta de reciclaje.

Tras la llegada de los residuos al laboratorio y de forma previa al comienzo con su estudio y caracterización, fue necesario un secado de todos los materiales en una estufa eléctrica a 105 °C durante al menos 24 horas, con el objetivo de eliminar toda el agua y humedad presente en estos.

(El tiempo de permanencia en la estufa puede variar de unos materiales a otros y dependerá principalmente de las condiciones de humedad en las que sea recepcionado en el laboratorio, finalizando cuando la muestra alcance una masa constante).

2.2 Estudio de la granulometría y el porcentaje cerámico de los residuos recogidos en planta

En todos los residuos procedentes de las plantas de reciclaje españolas, tras su recogida y preparación tal y como ha sido mencionado en el apartado anterior de recogida y preparación de muestras, fue estudiada la granulometría inicial de todos los materiales, siguiendo la metodología expuesta a continuación.

Para la realización de este estudio, se empleó como base la normativa europea vigente ^{4, 5}, adaptándose los tamaños de abertura de los tamices empleados, el número de tamices, así como el procedimiento operatorio a la tipología de las muestras seleccionadas de las plantas de reciclaje.

De esta manera, la masa de las muestras empleadas para el tamizado, se recogen en la **Tabla II** mostrada a continuación y que se corresponde con la tabla 1 de la UNE-EN 933-1.

Tabla II Masa de las muestras de ensayo para áridos de densidad normal de partícula

Tamaño máximo del árido D (mm)	Masa mínima de la muestra de ensayo (kg)
63	40
32	10
16	2.6
8	0.6
≤ 4	0.2

El material objeto del estudio granulométrico, se colocó sobre la columna de tamizado, donde los tamices con aberturas cuadradas, están dispuestos en orden decreciente de tamaño.

Los tamices empleados para el estudio granulométrico de los residuos de construcción y demolición presentaron aberturas de: 50.8, 38.1, 25.4, 19.1, 12.7, 4.75, 2.36, 2, 1, 0.500, 0.250, 0.125, 0.090, 0.063, 0.045 mm.

La columna se agitó vigorosamente de forma manual durante 3 minutos, transcurrido dicho periodo de tiempo, se fueron retirando uno a uno los tamices. La fracción retenida en cada uno de estos, fue pesada, de modo que fue posible conocer que parte del total era capaz de pasar por cada una de las aberturas seleccionadas.

La estimación del porcentaje cerámico, se llevó a cabo en cada una de las fracciones previamente separadas en el estudio granulométrico en base a la normativa europea ⁶ , con el fin de facilitar la tarea. Para esta estimación, se procedió con una separación manual del material cerámico presente en cada una de las fracciones. La separación de este material, se realizó en las fracciones hasta 2 mm, debido a las dificultades que entrañaba la separación en fracciones inferiores.

2.3 Determinación de la densidad

La determinación de las densidades de los materiales empleados durante el desarrollo de la presente tesis doctoral, se llevaron a cabo mediante el método de la densidad real empleando el volumenómetro de Le Chatelier, acorde con la normativa (UNE 80103)⁷.

La metodología se desarrolla en distintas etapas:

- Secado a 105 °C de la muestra a estudiar durante 24 h
- Llenado del volumenómetro con el líquido densimétrico (alcohol isopropílico). Una vez llenado el volumenómetro, dejar estabilizar el

matraz en un baño de agua a temperatura ambiente durante 24 h y apuntar la lectura del volumen (V_i) (lectura inicial).

- Transcurridas las 24 h, añadir aproximadamente 64 g del material del cual se desea determinar la densidad, en pequeñas porciones intentando que no quede adherido en el cuello del matraz (para facilitar esta etapa, es posible emplear un aparato vibratorio).
- Una vez añadidos los 64 g de la muestra, tapar el matraz, y con pequeños movimientos giratorios intentar arrastrar las pequeñas porciones de muestra que hayan podido quedar adheridas en las paredes del cuello del matraz.
- Sumergir volumenómetro en un baño de agua a temperatura ambiente y constante.
- Ir anotando las lecturas correspondientes con el volumen final (V_f) para distintos tiempos de inmersión, hasta que el volumen sea constante (lectura final).
- La densidad (g.cm^{-3}) se calcula como el cociente entre la diferencia entre la lectura final e inicial y la masa de muestra añadida al matraz, según la expresión (c):

$$\rho = \frac{m}{V_f - V_i}$$

(c) Expresión para el cálculo de la densidad

donde,

m: masa de muestra (g)

V_f : volumen final (cm^3)

V_i : volumen inicial (cm^3)

2.4 Determinación de la finura mediante permeabilímetro Blaine

La determinación de la finura de los materiales, en forma de superficie específica, se llevó a cabo empleando el método de permeabilidad de aire, también conocido como el método Blaine (**Fig. 27**), que se encuentra recogido en la normativa europea (UNE-EN 196-6) ⁸, que consiste en la medida del tiempo que tarda una cantidad fija de aire en pasar a través de una capa compactada de cemento. En el presente trabajo, este método, fue empleado en la determinación de la superficie específica de los residuos recogidos en las plantas de reciclaje, una vez llevado a cabo su acondicionamiento, se realizó una molturación empleando una trituradora de mandíbulas y posterior molienda mediante el uso de un molino de anillos hasta alcanzar tamaños de partícula inferiores a 63 μm . La finura, queda reflejada como la superficie específica del material.

101

El procedimiento va a consistir en diferentes etapas:

- Secado a 105 °C de la muestra a estudiar durante 24 h
- Con el resultado previo de la densidad, calcular la cantidad necesaria de muestra para la realización del ensayo. Esta masa (g), se calcula con la expresión **(d)**:

$$m = V\rho(1 - e)$$

(d) Expresión para calcular la masa necesaria para determinación de la finura

donde,

V: volumen de la celda (cm^3)

ρ : densidad de la muestra (g.cm^3)

e: porosidad (para los cementos es 0.5)

- En la base de la celda, colocar un disco perforado y sobre él, un disco de papel de filtro, cubriendo totalmente el disco perforado.
- Añadir la cantidad necesaria de muestra, previamente calculada según la expresión (d).
- Colocar un disco de papel de filtro sobre la superficie de la muestra.
- Colocar el émbolo y presionar suave pero firmemente sobre la masa de muestra, con el fin de compactar la masa de material.
- Retirar el émbolo, para poder comenzar el ensayo.
- Realización del ensayo:
 - o Introducir la celda con la muestra, en la parte cónica del Blaine.
 - o Hacer vacío y abrir la llave de paso, consiguiendo de esta manera, que el líquido manométrico (mercurio) ascienda hasta llegar a 0.
 - o Cerrar rápidamente la llave.
 - o El líquido comienza a bajar, en el momento en el que llegue al punto “a”, se controla el tiempo con un cronómetro.
 - o La medida del tiempo se para en el momento en el que el líquido manométrico llega al punto “b”.
 - o La medida se repite 3 veces por cada pastilla realizada. Se realizaron 3 pastillas.
 - o La superficie específica del material ($\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$), se calcula por medio de la expresión (e):

$$S.E. = \frac{S.E.\text{patrón} \rho_{\text{patrón}} \sqrt{t_{\text{muestra}}}}{\rho_{\text{muestra}} \sqrt{t_{\text{patrón}}}}$$

(e) Cálculo de la superficie específica

donde,

$S.E_{\text{patrón}}$: superficie específica del patrón

t_{muestra} : tiempo que tarda el líquido manométrico en pasar del punto “a” al “b” para la muestra (s)

$t_{\text{patrón}}$: tiempo que tarda el líquido manométrico en pasar del punto “a” al “b” para el patrón (s)



Fig. 27 Imagen del permeabilímetro Blaine empleado

2.5 Metodología para la determinación del residuo insoluble

La determinación del residuo insoluble en los cementos como requisito que deben cumplir los cementos comerciales ⁹. La metodología seguida para esta determinación se encuentra recogida en la normativa (UNE-EN 196-2) ¹⁰, y las etapas en las que está dividida, se muestran a continuación:

- Secado de las muestras a 105 °C durante 24 h.
- Transcurridas las 24 h, se pesa 1 g de dicha muestra, y se introduce en una cápsula de porcelana.
- Se añaden 25 ml de agua y la mezcla se dispersa con la ayuda de una varilla de vidrio.
- Se incorporan 40 ml de ácido clorhídrico concentrado.
- La disolución se calienta, y con la ayuda de una varilla de vidrio, se facilita a la completa digestión de la muestra.
- La disolución se lleva a sequedad.

- Se repite el procedimiento dos veces más, añadiendo en estas ocasiones, 20 ml de ácido clorhídrico concentrado.
- El residuo obtenido tras las 3 evaporaciones, se trata con 100 ml de ácido clorhídrico diluido 1 + 3 y se calienta.
- La disolución se filtra en caliente, haciéndola pasar por un papel de filtro de poro medio.
- Se lava con agua caliente, hasta que los filtrados obtenidos, estén exentos de iones cloruro (no se enturbie la disolución al añadir un par de gotas de nitrato de plata).
- El filtro, y su contenido, se transfieren a un matraz erlenmeyer, se le añaden 100 ml de hidróxido potásico y se le adapta un refrigerante de bolas.
- Se deja en reposo durante 16 h a temperatura ambiente.
- Transcurridas las 16 h a temperatura ambiente, se calienta la disolución a reflujo durante 4 h.
- Finalizado el reflujo de 4 h, se filtra la disolución en un papel de filtro de poro medio, lavándose con agua, y posteriormente con 100 ml de ácido clorhídrico diluido (1 + 9).
- Se lava con agua caliente hasta que el filtrado esté exento de iones cloruros.
- El filtro y su contenido, se introducen en un crisol de platino tarado previamente (m_1), y se calcinan a una temperatura de 950 ± 25 °C durante al menos 30 min.
- Tras la calcinación, el crisol, se conserva en un desecador hasta que alcance la temperatura ambiente y se pesa (m_2).
- Para el cálculo del residuo insoluble (%), se emplea la expresión (f):

$$R.I. = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100$$

(f) Expresión para el cálculo del residuo insoluble

donde,

m_1 : masa de la muestra para ensayo (g)

m_2 : masa del crisol + residuo después de la calcinación (g)

2.6 Metodología para la determinación de la sílice reactiva en los residuos de construcción y demolición

105

El contenido de sílice reactiva, se encuentra recogido en la normativa⁹ como un requisito para que las puzolanas puedan ser consideradas como tal. Para la determinación de la sílice reactiva en los residuos estudiados, se siguió la metodología recogida en la normativa española, UNE 802250¹¹, estando esta, enfocada, a su determinación en puzolanas.

Las etapas de las que consta esta metodología, se muestran a continuación:

- Secado de los residuos a 105 °C durante 24 h.
- Transcurridas las 24 h, se mezclan 1 g del residuo (m_0), con entre 4 y 6 g de carbonato de sodio, moliendo la mezcla en un mortero de ágata.
- En la base de un crisol de platino con capacidad suficiente, se coloca una fina capa de carbonato de sodio.
- A continuación, se añade la mezcla preparada con el residuo
- Finalmente, se cubre la mezcla con otra fina capa de carbonato de sodio.

- El crisol tapado, se introduce en un horno, a una temperatura de 975 ± 25 °C hasta conseguir que el contenido del crisol se funda uniformemente.
- Con la ayuda de unas pinzas con las puntas de platino, se saca el crisol del horno.
- El crisol se agita circularmente y de forma suave con la finalidad de que la masa fundida se distribuya por las paredes del crisol y solidifique en forma de una pequeña capa en el interior.
- El crisol una vez que se ha enfriado, se introduce en una cápsula con aproximadamente 100 ml de agua.
- Se calienta la cápsula y se agita, hasta que la masa del crisol se pueda quitar fácilmente.
- Sacar el crisol del líquido con ayuda de una varilla de vidrio y se lava con abundante agua.
- El crisol y su tapa, se lavan con ácido clorhídrico diluido (1 + 3)
- Los líquidos de lavado, se añaden a la cápsula.
- Se añaden 20 ml de HCl concentrado a la cápsula, tapándose posteriormente esta.
- Determinación del dióxido de silicio bruto
 - o La disolución contenida en la cápsula, se evapora a sequedad.
 - o Sin prolongar el calentamiento, el residuo, se trata con ácido clorhídrico diluido (1 + 1).
 - o Se digiere sobre el baño de agua durante 10 minutos tapando nuevamente la cápsula con un vidrio de reloj.
 - o Se diluye la disolución con 20 ml de agua destilada caliente.
 - o La disolución resultante, se filtra en caliente sobre papel de filtro de poro medio.

- o El dióxido de silicio, se lava un par de veces con ácido clorhídrico diluido (1 + 99).
- o Se continua lavando con agua, hasta que las aguas de lavado, estén exentas de cloruros (al añadir un par de gotas de nitrato de plata, las aguas no se deben enturbiar).
- o El filtrado y las aguas de lavado, se llevan a sequedad, la cápsula se coloca en la estufa.
- o El residuo se trata con 15 ml de ácido clorhídrico diluido (1 + 1), dejándolo tapado y en digestión 10 minutos.
- o Se diluye con 15 ml de agua destilada caliente y se filtra en caliente sobre el papel de filtro, volviéndose a lavar, para eliminar todos los cloruros presentes.
- o Los dos filtros de papel con el dióxido de silicio, se introducen en un crisol de platino previamente tarado (m_1).
- o Los papeles de filtro, se secan y calcinan suavemente hasta que se consuman por completo pero sin inflamarse (1175 ± 25 °C) hasta constancia de masa.
- o El crisol se guarda en un desecador hasta que se enfríe y se vuelve a pesar (m_2).
- o El dióxido de silicio bruto (%), se calcula con la expresión (g):

$$SiO_2bruto = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \cdot 100$$

(g) Expresión para el cálculo de la sílice bruta

donde,

m_1 : masa correspondiente al crisol tarado (g)

m_2 : masa correspondiente al crisol + residuo tras la calcinación (g)

m_0 : masa inicial de la muestra ensayada (g)

- Determinación del residuo insoluble
 - o La metodología usada para la determinación del residuo insoluble en ácido clorhídrico e hidróxido potásico, se recoge en la normativa europea UNE-EN 196-2 ¹⁰, descrita en el apartado anterior del presente capítulo.
- Determinación del contenido de dióxido de silicio en el residuo insoluble
 - o Una vez obtenido el residuo insoluble de la muestra y determinado el peso total del precipitado calcinado (m_{0RI}), el residuo se homogeniza y se muele en un mortero de ágata.
 - o Se pesa exactamente el material recuperado y molido (m_{RI}) y se mezcla en un mortero de ágata con carbonato de sodio (4 – 6 g), procediendo de la misma manera que en la determinación del dióxido de silicio bruto.
 - o De esta manera, se obtiene el contenido en SiO_2 en el residuo insoluble (%), de acuerdo a la expresión (h):

$$SiO_2 R.I. = \frac{m_4 - m_3}{m_{RI}/m_{0RI}} \cdot 100$$

(h) Expresión para el cálculo de la sílice en el residuo insoluble

donde,

m_{RI} : masa de residuo insoluble que ha podido ser recuperada (g)

m_{0RI} : masa correspondiente al residuo insoluble de 1 g de muestra (g)

m_4 : masa del crisol + residuo tras la calcinación (g)

m_3 : masa del crisol tarado empleado en la calcinación (g)

- Determinación de la sílice reactiva
 - o Tras llevarse a cabo la metodología previamente expuesta, la sílice reactiva (%) se calcula mediante la expresión (i):

$$\text{SiO}_2\text{reactivo} = \text{SiO}_2\text{bruto} - \text{SiO}_2\text{R.I.}$$

(i) Expresión para el cálculo de la sílice reactiva

2.7 Metodología para la determinación de la pérdida por calcinación

La determinación de la pérdida por calcinación de las muestras se llevó a cabo en concordancia con la normativa europea vigente (UNE-EN 196-2) ¹⁰.

El método consiste en someter a 1 g de muestra a calcinación en atmósfera oxidante.

109

Las etapas de las que consta el procedimiento son:

- Secado de las muestras a 105 °C durante 24 h.
- 1 g de la muestra previamente seca (m_1), se introduce en un crisol, previamente tarado, el cual es tapado e introducido en un horno eléctrico a la temperatura indicada por la normativa (950 ± 25 °C).
- Tras 5 min de calentamiento, se retira la tapa, y se continúa con el calentamiento durante 10 minutos adicionales.
- Transcurridos los 15 minutos, y una vez que el crisol se ha enfriado hasta alcanzar la temperatura ambiente en un desecador, se determina la masa (m_2).
- Es posible calcular la pérdida por calcinación (%) (L) mediante la siguiente ecuación (j):

$$L = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100$$

(j) Expresión para el cálculo de la pérdida por calcinación

donde,

m_1 : masa inicial de la muestra (g)

m_2 : masa final de la muestra tras la calcinación (g)

2.8 Metodología para la determinación del contenido de sulfatos

110

El contenido de sulfatos en los cementos fue determinado en base a la normativa europea vigente (UNE-EN 196-2) ¹⁰.

La metodología seguida para la determinación, consiste en:

- Secado de las muestras a 105 °C durante 24 h.
- Se introduce 1 g de la muestra (m_1) en un vaso junto con 90 ml de agua.
- Se añaden 10 ml de ácido clorhídrico concentrado.
- Se calienta la mezcla, mientras que con la ayuda de una varilla se lleva a cabo el ataque de toda la masa de muestra.
- La disolución, se deja en digestión durante 15 min a una temperatura próxima a la de ebullición.
- Se filtra la disolución a través de un papel de filtro con un tamaño de poro medio.
- El filtro, se lava con agua, hasta que los filtrados, estén exentos de iones cloruro (no se observa turbidez en el filtrado tras añadir un par de gotas de nitrato de plata).
- Los filtrados, se llevan a un volumen de 250 ml.

- Se ajusta el pH a un valor comprendido entre 1.0-1.5 (se emplean o ácido clorhídrico o hidróxido de amonio diluidos).
- La disolución se lleva a ebullición durante 5 min.
- Continuando con la ebullición, y sin dejar de agitar vigorosamente, se añaden gota a gota, 10 ml de una disolución caliente de cloruro de bario.
- Se mantiene a ebullición la disolución durante 30 min adicionales, manteniendo el volumen entre 225 y 250 ml.
- El vaso se tapa, y se deja reposar durante un periodo comprendido entre 12 y 14 h.
- Se filtra la disolución empleando un papel de filtro de poro fino.
- Se lava con agua caliente, hasta que el filtrado esté exento de cloruros.
- El filtro junto con el residuo, se introducen en un crisol de platino y se calcinan durante 15 min aproximadamente a una temperatura de 950 ± 25 °C.
- Una vez que el crisol se ha enfriado hasta la temperatura ambiente después de la calcinación, se pesa (m_2).
- El contenido en sulfatos en la muestra, expresado como SO_3 (%), se calcula mediante la expresión (k):

$$SO_3 = 34.3 \frac{m_2}{m_1} \cdot 100$$

(k) Expresión para el cálculo del contenido de sulfatos

donde,

m_1 : masa correspondiente a la cantidad de muestra ensayada (g)

m_2 : masa correspondiente al crisol + muestra tras la calcinación (g)

2.9 Metodología para la determinación del contenido de cloruros

El contenido de cloruros en los cementos fue determinado en base a la normativa europea vigente (UNE-EN 196-2) ¹⁰.

La metodología seguida para la determinación, consiste en:

- Secado de las muestras a 105 °C durante 24 h.
- Se introduce 5 g de la muestra (m_1) en un vaso junto con 50 ml de agua.
- Mientras se lleva a cabo la agitación y homogeneización, se añaden 50 ml de ácido nítrico diluido (1 + 2).
- La mezcla se lleva a ebullición y se mantiene esta durante 1 o 2 min, evitando la pérdida de líquido.
- Se añaden a la disolución, 5 ml de nitrato de plata.
- A continuación, se hierve la disolución entre 1 y 2 min.
- Se filtra la disolución a través de papel de filtro grueso, lavado previamente con ácido nítrico diluido (1 + 100).
- Se lava tanto el filtro, como el vaso empleado, con ácido nítrico diluido (1 + 100), hasta que el volumen total de las aguas de filtrado sean de 200 ml.
- Se dejan enfriar las aguas de lavado obtenidas a una temperatura inferior a 25 °C en oscuridad.
- Se añaden 5 ml de la disolución indicadora (formada a partir de 100 ml de una disolución saturada y fría de sulfato de amonio y hierro III y 10 ml de ácido nítrico (1 + 2)).
- Se lleva a cabo la valoración de las aguas de lavado junto con el indicador con una disolución de tiocianato de amonio.

- El punto final de la valoración, se produce cuando una gota de la disolución de tiocianato dote de una coloración rosa a las aguas de lavado, que no desaparezca tras la agitación.
- El procedimiento anterior, se realiza de la misma manera sin incluir muestra, con el fin de actuar como blanco en el ensayo.
- El contenido en iones cloruro (%), se obtiene a partir de la siguiente expresión (I):

$$Cl^{-} = 0.8865 \cdot \frac{V_2 - V_1}{V_2 \cdot m_1}$$

(I) Expresión para el cálculo de los iones cloruro

113

donde,

V_2 : volumen de tiocianato consumido durante la valoración de la muestra (ml)

V_1 : volumen de tiocianato consumido durante la valoración del blanco (ml)

m_1 : masa de la muestra de ensayo (g)

2.10 Metodología para la evaluación de la actividad puzolánica

2.10.1 Actividad puzolánica de los residuos: Disolución saturada de cal

La actividad puzolánica de los residuos de construcción y demolición recogidos en las plantas de reciclaje, se evaluó empleando un método químico acelerado, denominado disolución saturada de cal. El método está basado en el ensayo de puzolanicidad existente para los cementos puzolánicos ¹², y que previamente ha sido puesto a punto por investigadores dentro del grupo de reciclado de materiales del Instituto Eduardo Torroja de Ciencias de la Construcción ¹³⁻¹⁷. Dicho método, consiste en (ver esquema en **Fig. 28**):

- 1 gramo del residuo objeto de estudio con 75 ml de una disolución saturada de hidróxido cálcico.

- La mezcla, se agita vigorosamente con la idea de homogeneizar lo máximo posible y se conserva en una estufa eléctrica a una temperatura de 40 °C durante diferentes tiempos de reacción.
- Las muestras, serán comparadas con una disolución donde no sea incorporado el material puzolánico, a modo de referencia.
- Las muestras, se realizan por duplicado.
- Transcurridos los tiempos de reacción, previo filtrado de la disolución:
 - o Una alícuota de 20 ml del sobrenadante, se valora con ácido clorhídrico (HCl) 0.1 N, empleando naranja de metilo como indicador, el viraje tiene lugar cuando el color naranja inicial, torna a un color rojizo. De esta manera, es posible conocer la concentración de iones hidroxilo en la disolución.
 - o Otra alícuota con el mismo volumen, se adiciona a un vaso de precipitados, donde previamente se han añadido 80 ml de agua destilada, 5 ml de NaOH 4 N (para alcalinizar la disolución, adquiriendo un pH en torno a 12-13) y calceína como indicador. La disolución se valora de forma complexométrica empleando ácido diamino tetracético (AEDT) con una concentración de 0.02 M. El viraje de color, se produce al cambiar el verde inicial, a un color rosáceo. La finalidad es la de conocer la concentración de iones calcio que quedan en la disolución.
- De esta manera, y por diferencia con la concentración de Ca^{2+} existentes inicialmente en la disolución (17.68 mmol), es posible conocer la cantidad de cal fijada por la muestra, pudiéndose obtener gráficas donde se represente la evolución en la fijación de cal, con el paso del tiempo.

El fundamento del ensayo, es la reacción entre el material puzolánico (residuo) y el hidróxido cálcico aportado por la disolución, permitiéndose de esta manera, evaluar de forma rápida y sencilla la actividad de un material, sin la necesidad de que este esté formando parte de un cemento, pudiéndose evaluar las diferentes actividades puzolánicas de los materiales, sus cinéticas de reacción, así como los productos de hidratación formados tras dicha reacción.

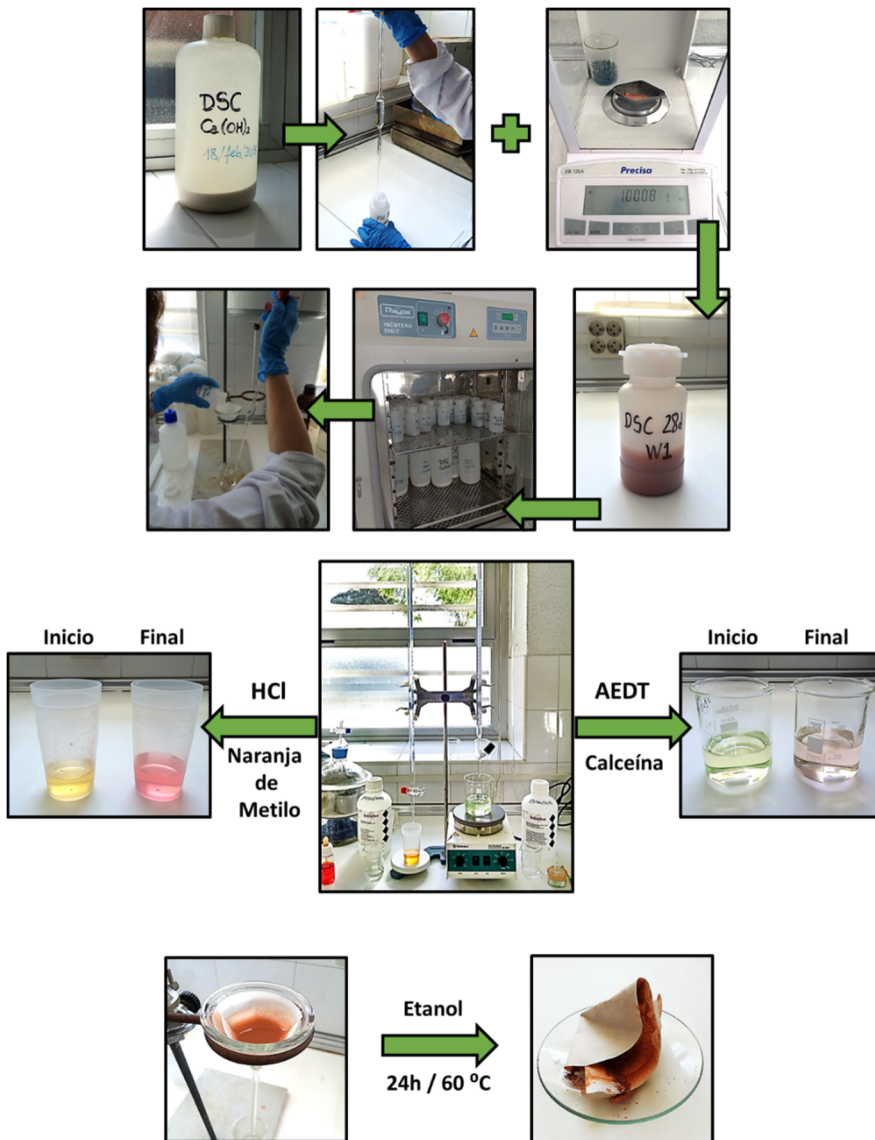


Fig. 28 Esquema de la metodología seguida durante el ensayo de DSC

2.10.2 Actividad puzolánica en cementos: Ensayo de puzolanicidad

El ensayo de puzolanicidad, o método de Fratini, se encuentra recogido en la normativa europea (UNE-EN 196-5) ¹² para cementos puzolánicos. Consiste en, de forma análoga al método acelerado de disolución saturada de cal, en la evaluación de la concentración de cal existente en una disolución. En este caso, y como diferencia con la DSC, se evalúa la puzolanicidad de un cemento puzolánico, en contacto con agua destilada, siendo el propio hidróxido cálcico generado durante la hidratación del cemento.

116

En el presente trabajo de investigación, dichos cementos puzolánicos van a ser consecuencia de la incorporación de residuos de construcción y demolición como sustitución parcial de cemento.

Según la normativa europea ⁹, son cementos puzolánicos, aquellos en los que el clinker ha sido sustituido al menos en un 11% por materiales susceptibles de tener actividad puzolánica, como son el humo de sílice, las cenizas volantes y las puzolanas tanto naturales como naturales calcinadas.

El método, consiste en (ver esquema en **Fig. 29**):

- Se mezclan 20 gramos del cemento puzolánico, con 100 ml de agua destilada y descarbonatada, la mezcla se agita vigorosamente con el objetivo de homogeneizarla lo máximo posible, y se conserva en una estufa eléctrica a una temperatura de 40 °C.
- Al igual que en la DSC, el ensayo se realiza por duplicado.
- Las edades de ensayo que se encuentran recogidas en la normativa, son 8 y 15 días.
- Transcurridos los periodos de reacción, se valora la disolución filtrada, de forma análoga al método empleado en la DSC, la única diferencia radica en el hecho de que la normativa europea recoge que el indicador empleado para la valoración de los iones Ca^{2+} , durante

el ensayo de Fratini, debe ser la murexida en vez de la calceína empleada en la DSC. En este caso, el viraje se produce con el cambio de color rosáceo a malva.

El cumplimiento del ensayo, determinará si el cemento ensayado es puzolánico o no. Para la evaluación de la puzolanidad de los cementos, las concentraciones de iones hidroxilo y de ion calcio (expresado como óxido de calcio) en la disolución se representa por medio de un punto en el correspondiente diagrama, donde ha sido representada la curva correspondiente a la concentración de saturación en ion calcio de las disolución (expresada como óxido de calcio) en función de iones hidroxilo para una temperatura constante de 40 °C (a la cual se realiza el ensayo). El cemento objeto de estudio, cumple con el ensayo de puzolanidad cuando el punto obtenido, se encuentra por debajo de la curva de concentración de saturación.

Experimentalmente, se ha comprobado que, una mezcla de 20 g de cemento y 100 ml de agua a una temperatura de 40 °C, alcanza el equilibrio después de un periodo de entre 8 y 15 días, por tanto, en el caso de que el cemento cumpliera el ensayo a la edad de 8 días, no sería necesario continuar con este hasta la edad de 15 días.

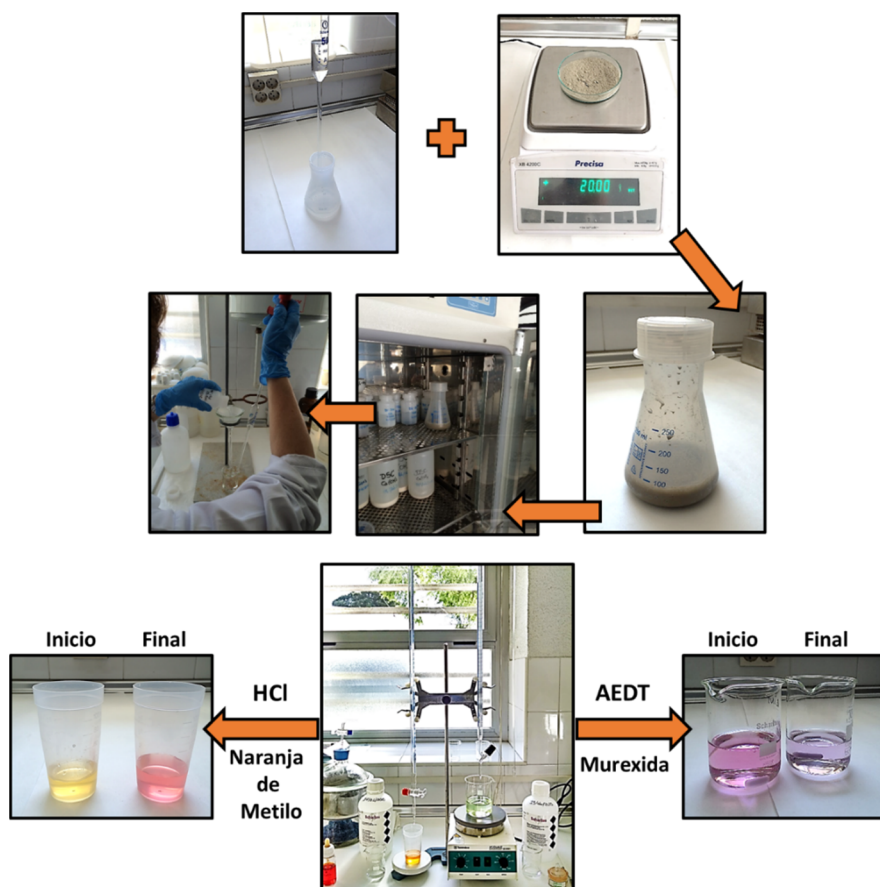


Fig. 29 Esquema de la metodología seguida durante el ensayo de Fratini

2.11 Consistencia normal

El agua de consistencia normal se lleva a cabo en pastas de cementos, con el objeto de conocer el agua de consistencia normal para cada pasta de cemento seleccionado.

La amasada de la pasta de cemento, se realiza de acuerdo con la normativa europea vigente (UNE-EN 196-3)¹⁸, en la que se pesan 500 g del cemento objeto de estudio y una cantidad de agua determinada, por ejemplo 125 g. En la amasadora, se mezclan el cemento y el agua, y se mezcla de forma mecánica, durante 90 s a velocidad lenta, transcurridos los cuales, se detiene

durante 30 s la amasadora, para con un rascador de plástico, eliminar la pasta de cemento que se haya podido quedar adherida en las paredes del cazo de la amasadora. Tras los 30 s empleados en la limpieza, se pone en funcionamiento de nuevo la amasadora a velocidad lenta durante otros 90 s.

Una vez terminado el amasado de la pasta de cemento, se procede a rellenar el molde empleado para la determinación del agua de consistencia. Dicho molde debe estar ligeramente engrasado. El molde se rellena hasta el borde evitando la compactación y vibraciones excesivas, aunque el llenado de la pasta en el molde debe ser uniforme, el exceso de pasta sobre el borde, se elimina hasta conseguir una superficie superior lisa.

119

Con la pasta de cemento en el interior del molde, se coloca la sonda correspondiente al aparato de Vicat, hasta que entre en contacto con la superficie de la pasta, siendo este el punto cero. En ese momento, y evitando una velocidad inicial y/o aceleración forzada, se deja caer la sonda penetrando esta de forma vertical en la pasta de cemento.

El agua de consistencia normal cumplirá con la normativa europea cuando al penetrar la sonda en la pasta, la parte inferior de esta quede a una distancia de 6 ± 2 mm con respecto a la base del molde. Por tanto, será necesario amasar tantas pastas de cemento hasta que el agua de consistencia normal sea la correcta.

2.12 Inicio y final de fraguado

La determinación de los tiempos iniciales y finales de fraguado, se realiza una vez conocida el agua de consistencia normal.

En el mismo molde empleado para la determinación del agua de consistencia normal, se añade agua destilada, hasta que la pasta quede sumergida al

menos 5 mm. Una vez añadida el agua el molde se coloca en el aparato de Vicat automático, debajo de la aguja y se comienza el ensayo.

La aguja penetrará en la pasta de cemento de forma regular (en intervalos convenientemente espaciados, por ejemplo cada 10 minutos) en posiciones que debe distar al menos 8 mm del borde del molde, y separadas las punciones 5 mm entre ellas y al menos 10 mm de la última punción.

El tiempo de inicio de fraguado corresponde con el tiempo transcurrido entre la primera punción (tiempo cero) y la punción en la cual, la penetración de la aguja es de 34 ± 2 mm, con una aproximación de 5 minutos.

120

Para el cálculo del tiempo de final de fraguado, con el aparato de Vicat automático, continúan las punciones siguiendo el mismo patrón que para el cálculo del inicio de fraguado, hasta que tengan lugar 3 punciones consecutivas en las que la aguja no sea capaz de penetrar en la pasta de mortero más de 0.5 mm. El tiempo en el que esta tercera punción tiene lugar, es el tiempo de final de fraguado.

En el presente trabajo de investigación, para la determinación de los tiempos de inicio y final de fraguado, los tiempos entre las punciones se dividieron en tres intervalos distintos:

- Intervalo 1: Punciones cada 10 minutos, desde la punción inicial en el tiempo cero hasta la punción en la cual la penetración de la aguja desde la superficie de la pasta de cemento es 34 ± 2 mm. Este intervalo corresponde con el inicio de fraguado
- Intervalo 2: Punciones cada 5 minutos, desde el inicio de fraguado hasta que la penetración de la aguja es únicamente de 0.5 mm.
- Intervalo 3: punciones cada 2 minutos desde que la penetración de la aguja es tan solo 0.5 mm hasta que se obtienen 3 punciones consecutivas con penetraciones inferiores a 0.5 mm. Este intervalo, coincide con el tiempo de final de fraguado.

2.13 Estabilidad de volumen

Para este estudio, se llena el molde de Le Chatelier, previamente engrasado, con la pasta de cemento, sin llevar a cabo compactación ni vibraciones indebidas, una vez llenado el molde, se cubre por ambos lados con placas de vidrio engrasadas. El molde con la pasta de cemento que se desea ensayar, se sumerge en agua durante $24 \text{ h} \pm 30 \text{ min}$ a una temperatura de $20 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Al final de este primer periodo, se mide y anota la distancia entre las puntas de las agujas del molde de Le Chatelier con una aproximación de 0.5 mm (A). En una segunda etapa, se calienta el baño de agua hasta ebullición de forma progresiva, y manteniendo en el baño durante un periodo de $3 \text{ h} \pm 5 \text{ min}$. Se mide de nuevo al final de esta etapa, la distancia entre las puntas de las agujas con una aproximación de 0.5 mm (B).

En la tercera etapa, se sacan los moldes del calor, y se dejan enfriar a la temperatura del laboratorio, midiéndose de nuevo la distancia entre las puntas de las agujas con una aproximación de 0.5 mm (C).

El ensayo, se realiza por duplicado.

Para el cálculo de la expansión de volumen de la pasta de cemento mediante el empleo del equipo de Le Chatelier, se resta la medida inicial a la final ($C - A$), debiendo cumplir este resultado con las especificaciones para el cemento objeto de estudio.

2.14 Amasado de morteros

Para el amasado de los morteros, los materiales necesarios son: cemento, arena normalizada y agua.

La amasada del mortero, se lleva a cabo de acuerdo con la normativa europea vigente UNE-EN 196-1 ¹⁹, en la que 450 g de cemento, se ponen en contacto con el agua de amasado (en el caso de todos los morteros fabricados en la presente memoria, la relación agua/cemento es de 0.5), en el caso de la amasadora, en ese momento, comienza el mezclado a velocidad lenta durante 30 s, tiempo tras el cual se añade la arena normalizada (1350 g) durante los 30 s siguientes. A continuación se incrementa la velocidad de amasado para continuar amasando durante 30 segundos más.

Transcurridos los primeros 90 s, la amasadora se para, para proceder al raspado de las paredes del recipiente, con el fin de arrastrar todo el mortero adherido y de esta manera conseguir un amasado más uniforme.

La etapa final del amasado consistirá en 60 s de mezclado a velocidad rápida.

2.15 Consistencia en morteros

La consistencia de los morteros proporciona una idea de la trabajabilidad de estos, y estará relacionada con el tipo de cemento y contenido de adición.

El amasado de los morteros, se realiza de acuerdo con la normativa europea vigente (UNE-EN 196-1) ¹⁹, tal y como ha sido descrito en el apartado anterior del presente capítulo (apartado 2.14).

El molde tronco-cónico, se coloca en el centro de la mesa de sacudidas, se llena con el mortero amasado en dos tongadas, cada una de las cuales se compacta con 10 golpes de pisón, para de esta manera asegurar el llenado uniforme del molde.

Se retira el exceso de mortero, y se retira el molde de forma vertical y lentamente.

Una vez retirado el móvil, se realizan 15 sacudidas.

El diámetro del mortero extendido sobre la mesa de sacudidas, se mide en 4 direcciones, y se haya la media aritmética, este resultado es el correspondiente al escurrimiento, dando por tanto idea de la trabajabilidad de los morteros.

2.16 Preparación de probetas

Para la fabricación de las probetas, tanto las realizadas con pastas de cemento como las de morteros, se sigue las siguientes etapas:

- Amasado de pastas de cemento o mortero, según las metodologías explicadas en los apartados 2.11 y 2.14 respectivamente
- Enmoldado de las probetas
 - o En ambos casos, el enmoldado de las probetas, se lleva a cabo instantes después de haberse realizado la amasada (pasta o mortero)
 - o Las dimensiones de los moldes variarán dependiendo de la naturaleza de las probetas, debido a que las dimensiones de las probetas son distintas en cada caso. Las dimensiones empleadas:
 - 10 mm x 10 mm x 60 mm para pastas.
 - 40 mm x 40 mm x 160 mm para morteros.
 - o El número de probetas en cada molde:
 - 6 probetas por molde para pastas
 - 3 probetas por molde para morteros
 - o El llenado de los moldes se realiza en dos tongadas. Al final de cada tongada, se lleva a cabo la compactación:

➤ Pastas

- Mesa de sacudidas
- 20 golpes

➤ Morteros

- Mesa compactadora
- 60 golpes

- Refrentado de las probetas
- Los moldes, se mantienen en un ambiente con humedad durante 24 horas.
- Desmoldeado de las probetas. Transcurridas las 24 horas del amasado de la pasta de cemento o del mortero, se procede a la retirada del molde.
- Curado de las probetas. Una vez desmoldeadas las probetas y debidamente marcadas, se sumergen en agua, colocadas de forma horizontal o vertical indistintamente sobre rejillas de plástico con el fin de evitar el contacto directo de las probetas con la base del recipiente, facilitando de esta manera el contacto de toda la superficie de la pasta o el mortero con el agua.
- Las probetas permanecen sumergidas en los depósitos con agua hasta las edades prefijadas para los ensayos.

2.17 Resistencias mecánicas

Para la evaluación del comportamiento mecánico a flexotracción de las probetas de pastas de cemento de 1x1x6 cm, se empleó una prensa NETZSCH (Alemania).

Sin embargo, para las probetas de morteros normalizadas de 4x4x16 cm, tanto para flexotracción como a compresión, se empleó una prensa de la marca IBERTEST modelo Autotest-200/10-SW.

En el caso de las probetas de pasta de cemento, se ensaya un molde de 6 probetas a flexotracción, reservando dos mitades para ensayos posteriores de caracterización, y dejando el resto de las probetas ensayadas a flexotracción (10 mitades) para el ensayo a compresión.

En el caso de las probetas de mortero, se ensayarán las 3 probetas a flexotracción, una de las mitades obtenidas se reservará para posteriores ensayos, y las 5 mitades restantes se ensayan a compresión.

2.18 Medida del calor de hidratación en morteros mediante el método semi – adiabático

Para la evaluación del calor de hidratación, la metodología seguida queda recogida en la normativa europea (UNE-EN 196-9) ²⁰, y consiste en la medida del calentamiento experimentado por una masa de mortero en comparación con una referencia.

Para lo cual, se empleó un calorímetro de la marca IBERTEST, modelo IB32-101E.

El amasado del mortero, se modifica ligeramente respecto al llevado a cabo según la normativa europea ¹⁹ y que ha sido recogido en el apartado 2.14 del presente capítulo, debido a minimizar el tiempo transcurrido desde el inicio de la hidratación, hasta el inicio del ensayo, con la finalidad de recoger con la mayor precisión posible las variaciones de temperatura.

De esta manera, las nuevas etapas del amasado son las siguientes:

- Homogeneización de cemento y arena durante 30 s a velocidad lenta
- Incorporación del agua de amasado (relación agua/cemento igual a 0.5)
- Amasado a velocidad lenta durante 60 s
- Amasado a velocidad rápida durante 60 s

Una vez amasado el mortero, son introducidos 1575 ± 1 g en el bote, a continuación se tapa y se sella herméticamente con la ayuda de un pequeño martillo.

126

El vástago que es introducido en el mortero, se rellena con aproximadamente 2.5 cm^3 de aceite, con la finalidad de mejorar el contacto y transmisión térmica entre el mortero a ensayar y la sonda encargada de registrar la temperatura durante la hidratación del mortero.

Una vez que el bote está sellado herméticamente, este, se introduce en el calorímetro (recipiente isotermino-Dewar), se tapa, y se introduce la sonda encargada de recoger las variaciones de temperatura (ver Fig. 30).

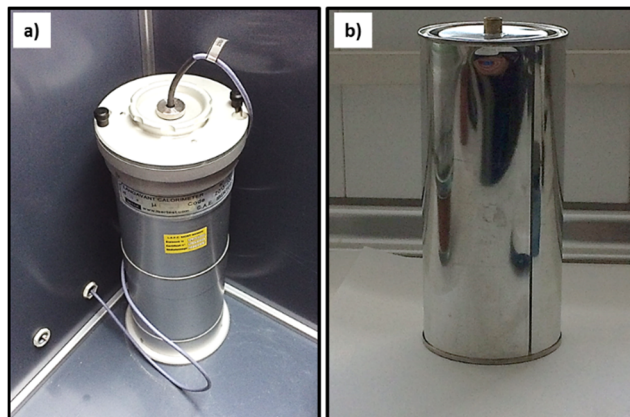


Fig. 30 (a) Dewar y sonda del calorímetro. (b) bote para el mortero

Las variaciones de temperatura, se recogen comparándose en todo momento, con la temperatura de la referencia (cilindro de aluminio inerte, que no presenta variaciones en la temperatura y que se encuentra dentro de otro calorímetro.

En este momento y con la ayuda del software específico, WinLect32, se almacenan los correspondientes datos:

- Al menos una medida en los primeros 30 minutos
- Medidas cada hora durante las primeras 24 h de ensayo
- Medidas cada 4 horas durante las siguientes 24 h
- Medidas cada 6 horas desde las 48 h hasta el final del ensayo.

127

A la finalización del ensayo, se obtienen los datos correspondientes al calentamiento de la masa de mortero durante el periodo en el cual se han recogido los datos, por lo que el calor de hidratación ($J \cdot g^{-1}$), se obtiene a partir de la siguiente expresión matemática **(m)**:

$$Q = \frac{c}{m_c} \theta_i + \frac{1}{m_c} \int_0^t \alpha \cdot \theta_t \cdot dt$$

(m) Expresión para el cálculo del calor de hidratación

donde,

t: tiempo de hidratación (h)

c: capacidad térmica total del calorímetro ($J \cdot K^{-1}$)

m_c : masa de cemento contenida en la muestra de ensayo (g)

α : coeficiente de pérdida de calor del calorímetro ($J \cdot h^{-1} \cdot K^{-1}$)

θ_t : incremento de temperatura de la masa de mortero en el tiempo t (K)

2.19 Durabilidad de pastas de cemento y morteros

2.19.1 Método de Köch-Steinegger

Para la evaluación de la durabilidad de pastas de cemento en medios agresivos (cloruros, sulfatos y agua de mar), se utilizó una metodología basada en los ensayos de Köch-Steinegger, inicialmente planteado únicamente para el estudio de durabilidad de pastas de cemento inmersas en una disolución de sulfato sódico.

Tres son las fases principales del método:

- Preparación de las probetas para el análisis
 - o Amasado de pastas de cemento, para fabricar probetas de 10 mm x 10 mm x 60 mm, según la metodología recogida en el apartado 2.11 del presente capítulo.
 - o Para cada medio agresivo se prepararon 6 probetas por cada una de las edades de exposición establecida.
 - o Inmersión en agua de las probetas fabricadas para su curado durante 28 días.
- Preparación de las disoluciones agresivas
 - o Disolución de agua destilada, empleada como referencia durante el ensayo
 - o Disolución de cloruros:
 - Se disolvió NaCl en agua destilada hasta conseguir una concentración de 29.25 g.l⁻¹.
 - o Disolución de sulfatos:
 - Se disolvió Na₂SO₄ en agua destilada hasta conseguir una concentración de 44.1 g.l⁻¹.

- o Disolución de agua de mar, realizada mediante la disolución de diferentes sales, en diferentes cantidades, y siguiendo la norma ASTM-D1141 ²¹ :
 - NaCl: 24.53 g.l⁻¹
 - MgCl₂.6H₂O: 11.1 g.l⁻¹
 - Na₂SO₄: 4.1 g.l⁻¹
 - CaCl₂: 1.16 g.l⁻¹
 - KCl anhidro: 0.7 g.l⁻¹
 - NaHCO₃: 0.2 g.l⁻¹
 - KBr: 0.1 g.l⁻¹
 - H₃BO₃: 0.03 g.l⁻¹
 - SrCl₂: 0.03 g.l⁻¹
 - NaF: 0.03 g.l⁻¹
- Realización del ensayo
 - o Se introducen verticalmente en botes de plástico 6 probetas fabricadas con las pastas de cemento objeto del estudio
 - Previamente todas las probetas son pesadas y medidas (masa y dimensiones iniciales)
 - o En cada bote, se introducen 780 ml de disolución agresiva
 - o Se obtendrán por tanto 4 botes por cada uno de los cementos a estudiar y edad de ensayo.
 - o Para los tiempos de ensayos establecidos, se sacarán las probetas de los botes, para su estudio.
 - Control de la masa y de las dimensiones con el fin de estudiar la evolución
 - Estudio del comportamiento mecánico a flexotracción y compresión, siguiendo la metodología detallada en el apartado 2.17 del presente capítulo.

- Empleo de las dos mitades de probeta no ensayadas para el estudio mediante técnicas instrumentales para una caracterización completa de las pastas de cemento y estudio de su durabilidad.

2.19.2 Estudio de carbonatación acelerada

Para el estudio de la carbonatación de las pastas de cemento, se llevó a cabo un ensayo acelerado consistente principalmente en dos etapas:

130

- Preparación de las probetas para el análisis
 - o Amasado de pastas de cemento, para fabricar probetas de 10 mm x 10 mm x 60 mm, según la metodología recogida en el apartado 2.11 del presente capítulo.
 - o Para cada edad de ensayo en la que se iba a evaluar la carbonatación, se prepararon 6 probetas.
 - o Inmersión en agua de las probetas fabricadas para su curado durante 28 días.
 - o Transcurridos los 28 días de curado, las probetas se introdujeron durante 24 h en una estufa eléctrica a 40 ± 2 °C.
 - o Tras las 24 h de secado, las probetas se introducen durante 10 días en un desecador, que en el fondo contiene una disolución saturada de NaCl que tiene como objetivo, mantener una humedad relativa comprendida entre el 65 y el 75%.
- Una vez que las probetas han sido acondicionadas, se inicia el ensayo de la siguiente manera:
 - o Introducción durante 5 minutos una corriente de 100% de CO₂ al día.
 - o Retirada de las probetas ensayadas:

- Control de la masa de las probetas.
- Estudio del comportamiento mecánico a flexotracción y compresión, siguiendo la metodología detallada en el apartado 2.17 del presente capítulo.
- Empleo de las dos mitades de probeta no ensayadas para su posterior caracterización por técnicas instrumentales y análisis del efecto de la carbonatación en las matrices de cemento.

3 Bibliografía

- ¹ M. Frias, N. Garcia, M.P. Luxan, and M.I. Sanchez de Rojas, “Possibilities of laser diffraction application for comparison of pozzolan materials,” *Adv. Cem. Res.*, **4** [16] 135–140 (1992).
- ² Frias, M., Sánchez de Rojas, M.I., Luxán, M.P., and García, N., “Granulometric density curves by laser diffraction applied to the research of the pozzolan/lime reaction over time,” *Zem. - Kalk - Gips*, **7** 417–421 (1994).
- ³ López de Lacey, A and Márquez Álvarez, C., “Espectroscopía infrarroja (IR)”;
- ⁴ Asociación Española de Normalización y Certificación, *UNE EN 933-1. Tests for geometrical properties of aggregates. Part 1: Determination of particle size distribution. Sieving method*, (2012).
- ⁵ Asociación Española de Normalización y Certificación, *UNE - EN 933-2. Tests for geometrical properties of aggregates. Part 2: Determination of particle size distribution. Test sieves, nominal size of apertures*, (1996).
- ⁶ Asociación Española de Normalización y Certificación, *UNE - EN 933-11. Ensayos para determinar las propiedades geométricas de los áridos. Parte 11: Ensayo de clasificación de los componentes de los áridos gruesos reciclados*, (2010).
- ⁷ Asociación Española de Normalización y Certificación, *UNE 80103. Métodos de ensayo de cementos. Ensayos físicos. Determinación de la densidad real mediante volumenómetro de Le Chatelier*, (2013).
- ⁸ Asociación Española de Normalización y Certificación, *UNE En 196-6. Method of testing cement. Part 6: Determination of the fineness*, (2010).

- ⁹ Asociación Española de Normalización y Certificación, *UNE EN 197-1. Cement Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements*, (2011).
- ¹⁰ Asociación Española de Normalización y Certificación, *UNE EN 196-2. Method of testing cement. Part 2: Chemical analysis of cement*, (2014).
- ¹¹ Asociación Española de Normalización y Certificación, *UNE 80225. Métodos de ensayo de cementos. Análisis químico. Determinación del dióxido de silicio (SiO₂) reactivo en los cementos, en las puzolanas y en las cenizas volantes*, (2012).
- ¹² Asociación Española de Normalización y Certificación, *UNE EN 196-5. Method of testing cement. Part 5: Pozzolanicity test for pozzolanic cement*, (2011).
- ¹³ Sánchez de Rojas, M.I., “Estudio de la relación estructura-actividad puzolánica de materiales silíceos españoles (origen: natural y artificial) y su utilización en conglomerantes hidráulicos”; Universidad Autónoma de Madrid, 1986.
- ¹⁴ M.P. Luxán, M.I. Sánchez de Rojas, and M. Frías, “Investigations on the fly ash-calcium hydroxide reactions,” *Cem. Concr. Res.*, **19** [1] 69–80 (1989).
- ¹⁵ M.I.S. de Rojas and M. Frías, “The pozzolanic activity of different materials, its influence on the hydration heat in mortars,” *Cem. Concr. Res.*, **26** [2] 203–213 (1996).
- ¹⁶ Sánchez de Rojas, Frías, Rivera, Escorihuela, and Marín, “Research about the pozzolanic activity of waste materials from calcined clay,” *Mater. Constr.*, **51** [261] 45–52 (2001).
- ¹⁷ Sánchez de Rojas, Marín, Rivera, and Frías, “Morphology and Properties in Blended Cements with Ceramic Wastes as a Pozzolanic Material,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** [12] 3701–3705 (2006).
- ¹⁸ Asociación Española de Normalización y Certificación, *UNE EN 196-3. Method of testing cement. Part 3: Determination of setting times and volume stability*, (2009).
- ¹⁹ Asociación Española de Normalización y Certificación, *UNE - EN 196-1. Method of testing cement. Part 1: Determination of strength*, (2005).

- ²⁰ Asociación Española de Normalización y Certificación, *UNE EN 196-9. Method of testing cement. Part 9: Determination of the heat of hydration. Semiadiabatic method*, (2011).
- ²¹ ASTM International, *Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water*. 2013.

Capítulo IV



MATERIALES EMPLEADOS

Capítulo IV

MATERIALES EMPLEADOS

Los materiales empleados para el desarrollo de la presente Tesis Doctoral, se describen a continuación.

1 Residuos de construcción y demolición (RCD)

Para la selección de los RCD se visitaron 12 plantas a lo largo de diferentes ciudades españolas (**Fig. 31**), y cuya gestión, ha sido ampliamente descrita en el capítulo previo de Introducción.

Desde un punto de vista científico-técnico, se seleccionaron 20 residuos de construcción y demolición, tal y como muestra la **Fig. 32**, para llevar a cabo el estudio de los materiales y de esta manera poder evaluar la gestión realizada por las plantas de reciclaje.

Para la selección de estas 20 muestras se tuvieron en cuenta los procedimientos completos de separación y gestión de las plantas, y en especial los siguientes factores:

- El primero de ellos es el **contenido de material cerámico en los residuos**, estableciéndose los límites entre 20 y 100%.
- El segundo factor es el **tamaño de partícula** final obtenido después del tratamiento de los RCD en cada empresa, ya que el objetivo principal de este trabajo es adecuar la investigación a las necesidades de la planta de gestión.

El estudio y caracterización de los residuos, serán descritos en el capítulo de resultados y discusión de la presente Tesis Doctoral (secciones 1, 2 y 3).

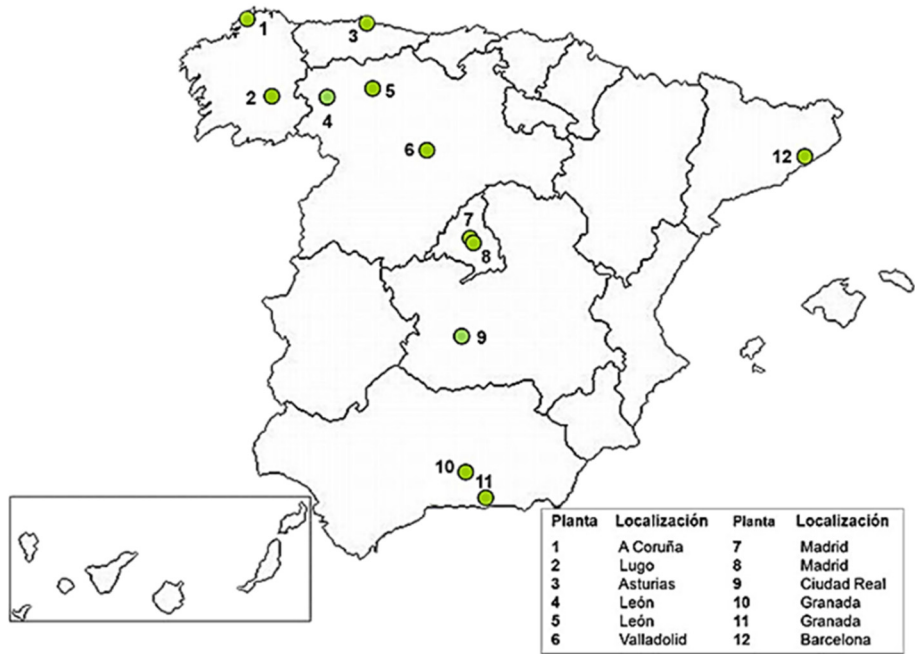


Fig. 31 Localización de las plantas de reciclado visitadas y en las cuales se recogieron los residuos de construcción y demolición objeto de estudio



Fig. 32 Aspecto de uno de los residuos recogidos en una de las 12 plantas de reciclaje

2 Cemento Portland

Un cemento Portland comercial de partida, designado como CEM I 42.5R (OPC en adelante), según la normativa europea UNE – EN 197 – 1 ¹, suministrado por Cementos Portland Valderrivas, fábrica de El Alto, en Madrid, fue empleado durante todo el trabajo de investigación **Fig. 33**.

Atendiendo a la mencionada normativa europea vigente, este cemento, se caracteriza por presentar una composición en masa formada por al menos un 95% de clínker y completándose hasta el 100% con componentes minoritarios.



Fig. 33 Aspecto del cemento Portland CEM I 42.5R empleado durante todo el trabajo de investigación

3 Arena

La arena utilizada para la elaboración de los morteros objeto de estudio del presente trabajo de investigación, fue una arena alemana normalizada (CEN-NORMSAND) de acuerdo a la norma UNE-EN 196-1² (**Fig. 34**).



Fig. 34 Aspecto de la arena normalizada empleada en la fabricación de los ensayos

La arena de referencia CEN se caracteriza por ser una arena natural, silícea, preferentemente de granos redondeados y con un contenido en sílice de al menos un 98%, y cuyo contenido en humedad no debe superar el 0.2%.

La distribución granulométrica de dicha arena, se muestra en la **Tabla III**:

Tabla III Distribución granulometría de la arena empleada		
Dimensión malla tamiz (mm)	Residuo acumulado sobre el tamiz (%)	Especificación UNE – EN 196-1 (%)
2.00	0	0
1.60	5 ± 1	7 ± 5
1.00	36 ± 1	33 ± 5
0.50	69 ± 1	67 ± 5
0.16	83 ± 1	87 ± 5
0.08	99 ± 1	99 ± 1

4 Bibliografía

- ¹ AENOR, Cement Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements, (2011).
- ² AENOR, Method of testing cement. Part 1: Determination of strength, (2005).

Capítulo V



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Sección 1

RESIDUOS DE CONSTRUCCIÓN Y DEMOLICIÓN

La normativa europea ¹, considera la posibilidad de emplear diferentes materiales como adición al cemento, con el propósito de cambiar y/o mejorar su comportamiento ². Esta es la razón por la que hoy en día, muchos grupos de investigación en todo el mundo centran su atención hacia la utilización de residuos o sub-productos procedentes de los procesos industriales como adiciones activas en el cemento ³, con la finalidad de alcanzar procesos más sostenibles y eco-eficientes, y la producción de nuevos productos, que sean capaces de responder a las necesidades que la sociedad demanda.

Un claro ejemplo es el uso tradicional de sub-productos industriales como el humo de sílice, la ceniza volante o las escorias de alto horno, materiales que han sido ampliamente estudiados como adiciones normalizadas ⁴⁻¹². Por otro lado, otra puzolana como el metacaolín (MK) es también conocida por su alta actividad puzolánica, el cual pertenece al grupo de las puzolanas naturales calcinadas ¹³ debido a que procede de la caolinita, material arcilloso natural, que después de un tratamiento térmico de activación, adquiere características puzolánicas ¹⁴⁻³¹.

Una forma más fácil y más económica de obtener esta clase de puzolanas más respetuosas con el medioambiente, es a través de los residuos cerámicos procedentes de los procesos de fabricación de materiales cerámicos como tejas y ladrillos, que son obtenidos a partir de minerales arcillosos sujetos a etapas de cocción. Estas altas temperaturas serán capaces de activar las arcillas alcanzando materiales con propiedades puzolánicas y que pueden ser

considerados como puzolanas naturales calcinadas de la misma manera que para el metacaolín.

Muchos de estos materiales debido a defectos en el proceso de fabricación (defectos dimensionales o problemas para alcanzar las temperaturas de cocción) no pueden ser comercializados, lo que conlleva que sean considerados como residuos y llevados a vertederos. La posibilidad en el empleo de estos materiales abre una nueva línea de reciclado de materiales cerámicos como adición puzolánica en cementos ³²⁻³⁸. Investigaciones previas llevadas a cabo en el Instituto de ciencias de la construcción Eduardo Torroja (IETcc) en el grupo de investigación “Reciclado de Materiales” han mostrado el buen comportamiento de este tipo de residuos cuando son usados como adición activa, siendo similares a otros residuos y sub-productos normalizados (humo de sílice y ceniza volante).

Sin embargo, y en base a las investigaciones anteriores llevadas a cabo, se abre una nueva línea de investigación totalmente desconocida en la actualidad, objeto de la presente Tesis Doctoral, y está basada en los residuos cerámicos procedentes de las actividades de construcción y demolición. Este tipo de residuos son una de las fuentes más importantes de residuos cerámicos, 35 millones de toneladas generadas en España, y que corresponden únicamente al 7% de los RCD que se produjeron en Europa en el año 2009 ³⁹, por lo que la búsqueda de una nueva aplicación para estos materiales cerámicos es muy importante, tanto para la comunidad científica como para la sociedad, puesto que actualmente sus principales aplicaciones son como material de relleno, drenaje, bases y sub-bases de carreteras y como árido reciclado en la fabricación de hormigones eco – eficientes ⁴⁰⁻⁴⁸.

Es por esta razón, y por la falta de investigaciones previas, en el presente trabajo de investigación se aborda el estudio de los residuos de construcción

y demolición (RCD) y la evaluación de sus aptitudes como material puzolánico para su empleo en la fabricación de cementos comerciales.

1 Acondicionamiento y caracterización de los residuos

Una vez seleccionados y recogidos los 20 residuos de construcción y demolición procedentes de las 12 plantas españolas de gestión, en base a los diferentes factores tenidos en cuenta, se llevó a cabo su estudio y caracterización.

1.1 Secado de las muestras

Debido a que este tipo de materiales son acopiados en espacios al aire libre durante periodos variables de tiempo después de su gestión y clasificación, y como consecuencia de las condiciones meteorológicas que pueden tener lugar durante esos periodos, se hace imprescindible que tras la recepción de las muestras en el laboratorio (**Fig. 35**) durante 24 horas a 105 ± 5 °C, hasta la obtención de un peso constante, para eliminar el agua presente en dichos residuos.



Fig. 35 Horno eléctrico en el cual se llevó a cabo el secado de las muestras previo a su estudio

1.2 Granulometría y porcentaje cerámico de los RCD

El primer factor tenido en cuenta a la hora de seleccionar los residuos en las plantas de gestión españolas, como base de la presente Memoria de Tesis Doctoral es el porcentaje cerámico, con el fin de estudiar la influencia de su contenido en el comportamiento y propiedades de los residuos estudiados.

El cálculo del porcentaje cerámico en las muestras, se llevó a cabo a la misma vez que era estudiado el tamaño de las partículas encontradas en los residuos recogidos, abordando de esta manera el segundo factor establecido para esta Tesis Doctoral; la granulometría de los residuos y que fue calculada acorde con la normativa europea ^{49, 50}.

En la **Fig. 36**, se muestra el estudio granulométrico, a modo de ejemplo para uno de los residuos recogidos, donde es posible observar las diferentes fracciones obtenidas durante el estudio.

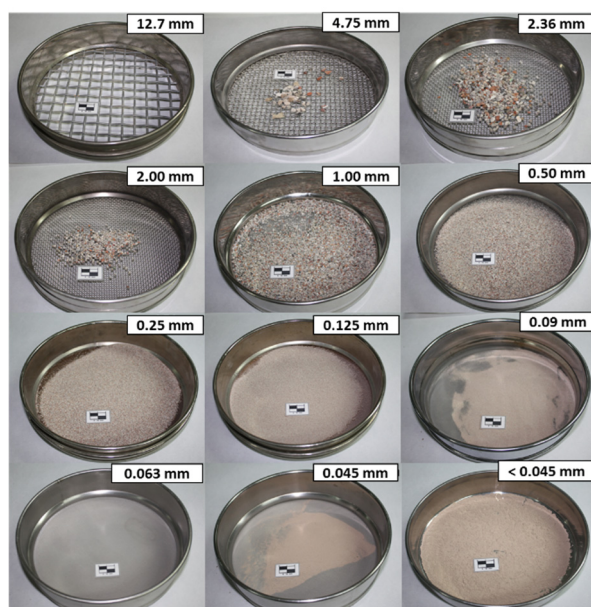


Fig. 36 Distintas fracciones obtenidas tras el estudio granulométrico de uno de los residuos

Debido a los diferentes tamaños de partícula encontradas en el momento de estudiar la granulometría de los residuos, y con la idea de realizar una mejor comparación, las distribuciones de tamaño de partícula así como las densidades de distribución de las muestras recogidas en las 12 plantas visitadas, se agruparon por tamaños semejantes, en la Fig. 37a y Fig. 37b respectivamente.

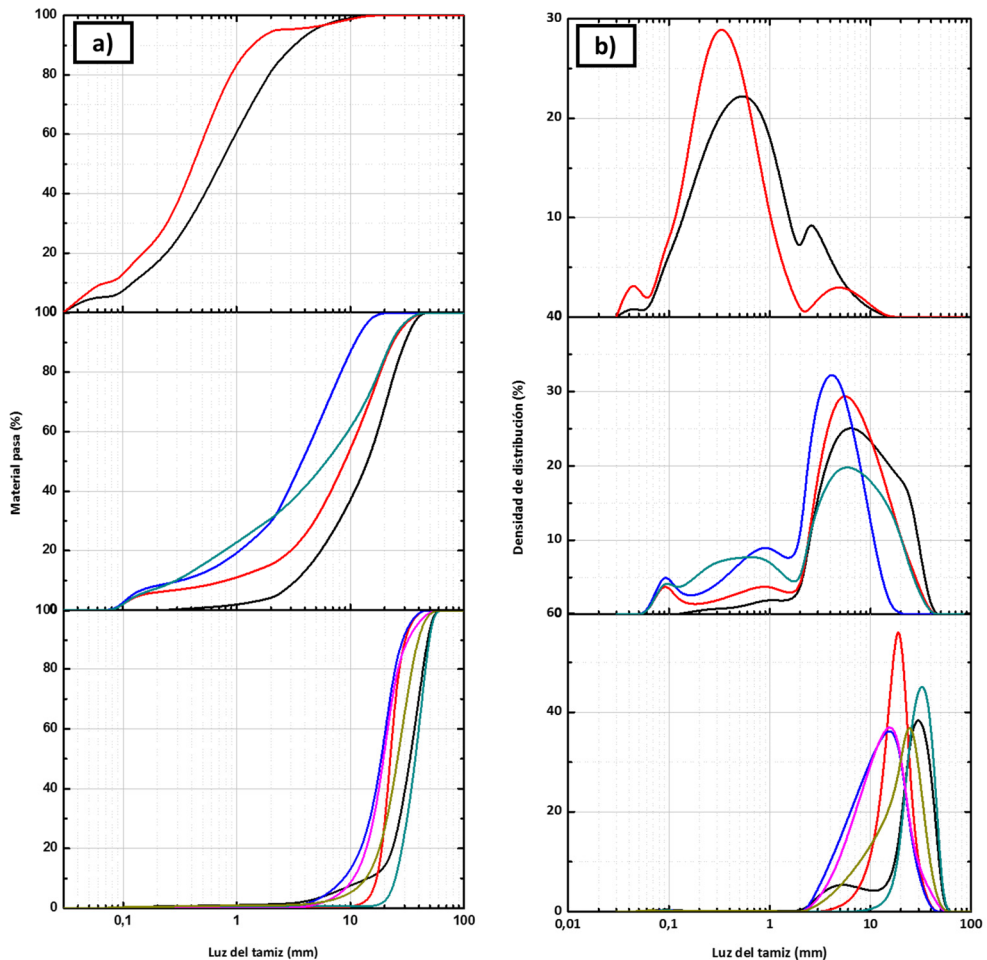


Fig. 37 Distribuciones de tamaño de partícula (a) y densidad de tamaños (b) de los residuos recogidos en las plantas de reciclado

A la vista de la Fig. 37, se observa como los tamaños de partícula de todas las muestras, están comprendidas entre 0.01 y 100 mm.

Las muestras no presentan una granulometría uniforme, lo que es resultado por una lado, de la heterogeneidad de los residuos de construcción y demolición que son recepcionados por las plantas de reciclaje, como una consecuencia en su mayor parte de flujos intermitentes y poco homogéneos de los residuos. Este hecho es debido tanto a las diferentes naturalezas de las actividades de construcción y demolición, como a la posibilidad de empleo de diferentes materiales en cada una de las actividades desarrolladas, dando lugar a residuos de naturaleza muy diversa. Por otro lado esta diferencia deriva de la diferente gestión llevada a cabo por cada una de las plantas de reciclaje y fruto de las propias necesidades del mercado que demanda unos productos u otros dependiendo de las aplicaciones a las que los materiales van dirigidos y enfocados ^{40, 44–47, 51–53}.

En cada una de las fracciones separadas tras el tamizado fue calculado de forma visual el **porcentaje cerámico**, únicamente en las fracciones superiores a 2 mm, debido a las dificultades que entrañaba el estudio del porcentaje cerámico en la fracción más fina de los residuos (Fig. 38 y Fig. 39).



Fig. 38 Separación del material cerámico en los residuos

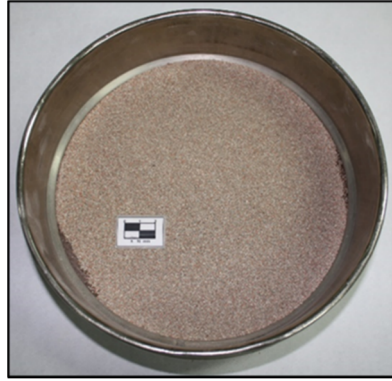


Fig. 39 Fracción fina de los residuos donde no fue posible la separación del material cerámico presente

A la vista de los resultados expuestos concernientes tanto al tamaño de partícula como al contenido de material cerámico en los residuos, se pone de manifiesto, que para ambos factores, predominan las necesidades de la planta de gestión en los materiales obtenidos, puesto que la tecnología disponible observada en todas las plantas de reciclado es muy similar y donde las principales diferencias radican en los productos finales obtenidos, que como se ha recogido en apartados anteriores depende fundamentalmente de la demanda de materiales por parte del mercado.

Cabe destacar, que tras la visita a las 12 plantas de reciclado y el estudio de similares casos a nivel europeo, dos son las opciones que se sopesan para la obtención de productos basados 100% en material cerámico, la primera de ellas, consiste una optimización del proceso de separación basada en el empleo de maquinaria específica que es capaz de separar residuos en base a su color, mediante espectroscopía en el ultravioleta visible, tecnología que por otro lado, requiere elevadas inversiones por parte de las plantas de reciclado así como limitaciones debidas a las dificultades que tiene para separar materiales con tamaños de partícula elevada. En la segunda opción, la mejora del proceso se llevaría a cabo en la etapa de separación manual en la cabina de triaje, siendo factible la inclusión de contenedores dedicados a la fracción 100% cerámica, así como mano de obra dedicada a la separación de

este tipo de materiales, finalmente, y tras la visita a las plantas de gestión españolas, el factor que limita la posibilidad de obtención de productos con contenidos superiores de material cerámico, radica principalmente en el coste económico, que además no se ve sustentado por una gran demanda del mercado hacia este tipo de materiales ^{41–48}.

En la **Tabla IV**, se recoge un cuadro resumen de todas las muestras seleccionadas en las plantas de reciclaje y los valores de los tamaños máximos de partícula y el porcentaje cerámico encontrados.

Tabla IV Cuadro explicativo resumen de todos los residuos recogidos en las plantas de gestión españolas

Muestra	Planta Reciclaje	Tamaño Máximo (mm)	Material Cerámico (%)
W _i 1	1	38.1	21
W _i 2	2	38.1	35
W _i 3	3	38.1	30
W _i 4	3	50.8	30
W _i 5	4	50.8	100
W _i 6	5	50.8	37
W _i 7	6	38.1	30
W _i 8	6	38.1	30
W _i 9	7	12.7	20
W _i 10	8	4.75	21
W _i 11	8	38.1	21
W _i 12	9	50.8	50
W _i 13	9	12.7	50
W _i 14	10	12.7	65
W _i 15	10	38.1	65
W _i 16	11	12.7	25
W _i 17	11	12.7	25
W _i 18	11	19.1	25
W _i 19	11	19.1	25
W _i 20	12	12.7	41

1.3 Acondicionamiento de los RCD

Como consecuencia de la variedad de tamaños de partícula encontrados en las muestras seleccionadas y teniendo en cuenta la importancia de la finura

en las prestaciones de los cementos, surgió la necesidad de llevar a cabo una etapa adicional para el acondicionamiento, consistente en una molturación mediante el empleo de una trituradora de mandíbulas y posterior molienda mediante el uso de un molino de anillos para lograr finalmente, un tamaño de partícula inferior a $63\ \mu\text{m}$ por tamizado (Fig. 40).



Fig. 40 Esquema del proceso de acondicionamiento de los residuos previo a su estudio

1.4 Caracterización de los residuos

Los 20 RCD tratados físicamente, fueron caracterizados tanto química y mineralógicamente, así como su actividad puzolánica como condición fundamental para que un material sea utilizado como adición activa en el cemento.

1.4.1 Caracterización química

El estudio de la composición química de todos los residuos se llevó a cabo mediante fluorescencia de rayos X (FRX), se muestra en la **Tabla V** la

composición correspondiente a los componentes mayoritarios, expresados en forma de óxidos, y de forma análoga, en la **Tabla VI**, los elementos minoritarios.

A la vista de los resultados químicos de los RCD, se extrae que todos los materiales recogidos presentan una similar composición química desde el punto de vista cualitativo, donde los óxidos mayoritarios son los óxidos de silicio, aluminio y de hierro, presentando una naturaleza ácida. Esta composición, es común en todos los materiales empleados como puzolanas ¹⁻ 10–12, 21, 32, 33, 37, 54–61.

Otro aspecto que se debe tener en cuenta en la composición química de estos residuos son los contenidos en óxido de calcio (CaO) y la pérdida por calcinación (P.P.C.). Sánchez de Rojas y col. ^{13, 62} han mostrado la posibilidad de que materiales empleados como adición puzolánica, considerados como puzolanas naturales (tierra de diatomeas), poseen elevados contenidos en óxido de calcio y P.P.C. En el presente trabajo de investigación, altos valores de P.P.C. pueden por tanto relacionarse con los diferentes materiales que acompañan al material cerámico en los residuos (restos de mortero y hormigón, yeso, pinturas, esmaltes...).

Por otro lado y a la vista de la gestión llevada a cabo en las plantas de reciclaje, los residuos de construcción y demolición, presentan diferentes composición química desde el punto de vista cuantitativo debido a que en este tipo de actividades originan flujos intermitentes y poco homogéneos de residuos, lo que deriva en residuos en las plantas de reciclaje heterogéneos y que provoca de esta manera, las diferentes composiciones químicas desde el punto de vista cuantitativo.

Tabla V Composición química mayoritaria expresada en forma de óxidos de los residuos recogidos en las plantas de reciclaje españolas.

	Composición química (% peso)											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	P.P.C*
W _{i1}	50.64	11.60	3.21	0.06	1.98	16.11	1.45	0.46	2.56	0.44	0.25	11.15
W _{i2}	70.42	12.62	3.02	0.02	1.02	4.38	0.62	0.17	2.43	0.49	0.10	4.59
W _{i3}	41.25	4.90	2.86	0.08	1.97	27.37	0.24	0.36	0.89	0.21	0.13	19.63
W _{i4}	32.31	6.72	5.06	0.34	1.71	31.56	0.26	0.43	1.63	0.28	0.20	19.40
W _{i5}	59.63	18.51	5.92	0.09	3.08	4.78	0.70	0.42	3.58	0.84	0.15	2.15
W _{i6}	55.27	9.71	3.55	0.04	1.13	16.20	0.34	0.78	1.82	0.49	0.12	10.50
W _{i7}	60.02	8.27	2.31	0.03	1.37	14.98	0.39	0.44	2.03	0.29	0.09	9.70
W _{i8}	53.93	8.91	2.71	0.03	1.48	17.23	0.43	0.72	2.26	0.30	0.10	11.83
W _{i9}	48.49	10.26	2.45	0.03	1.91	17.78	0.86	2.62	3.21	0.26	0.13	11.90
W _{i10}	40.21	8.96	2.87	0.05	1.96	22.08	0.60	5.89	2.04	0.32	0.19	14.75
W _{i11}	61.40	9.36	2.56	0.03	2.27	11.61	0.67	0.66	2.73	0.33	0.10	8.19
W _{i12}	58.14	10.81	3.50	0.04	1.42	12.49	0.44	1.02	2.24	0.45	0.10	9.27
W _{i13}	54.38	10.11	4.87	0.07	2.44	12.52	0.55	0.73	2.06	0.90	0.29	10.98
W _{i14}	24.70	7.70	2.90	0.03	6.39	27.59	0.44	0.84	1.52	0.31	0.14	27.37
W _{i15}	46.48	13.09	4.41	0.03	3.92	16.10	0.59	0.37	2.73	0.61	0.11	11.51
W _{i16}	28.02	8.04	3.05	0.04	8.10	24.22	0.56	1.23	1.55	0.32	0.10	24.69
W _{i17}	30.48	8.80	3.39	0.03	8.65	22.48	0.60	0.77	1.80	0.36	0.11	22.46
W _{i18}	26.76	7.18	2.74	0.04	9.71	23.96	0.59	1.79	1.40	0.29	0.10	25.35
W _{i19}	21.02	5.96	2.43	0.03	10.24	27.35	0.48	1.33	1.15	0.24	0.10	29.60
W _{i20}	42.04	11.54	4.28	0.07	2.51	20.66	0.76	2.71	1.99	0.54	0.14	12.64

* P.P.C.: Pérdida por calcinación

El contenido en CaO, en los RCD se debe principalmente al carbonato cálcico presente en las muestras (carbonatación de las fases hidratadas cálcicas y/o presencia de filler en los compuestos de partida), y en menor medida, y a la vista del contenido en SO₃, a sulfatos de calcio y otros compuestos.

Por tanto, y teniendo en cuenta ambas suposiciones, es posible obtener una relación directa (**Fig. 41**), entre el contenido de carbonato cálcico (obtenido como la diferencia entre el contenido total de CaO y el contenido en SO₃ relacionado con la presencia de sulfatos) y la pérdida por calcinación (con el incremento de temperatura, tiene lugar la descarboxilación del carbonato, liberando CO₂).

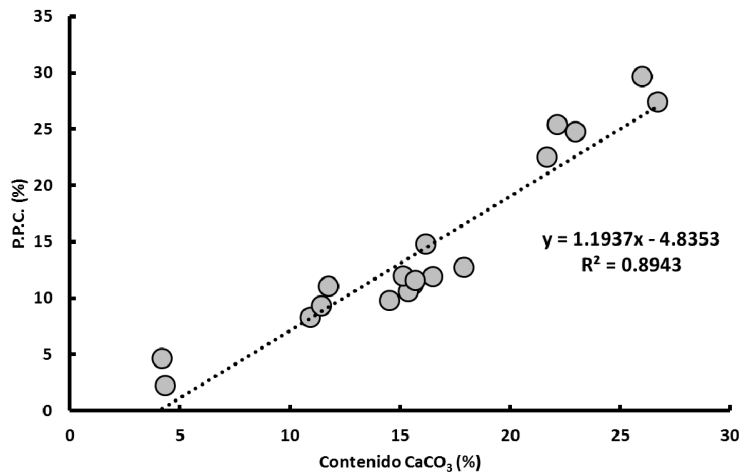


Fig. 41 Correspondencia encontrada entre el contenido en CaCO_3 y la pérdida por calcinación sufrida por los RCD

Tabla VI Elementos minoritarios en los residuos recogidos en las plantas de reciclaje españolas

	Composición química (% peso)												
	Cr	Cl	Sr	Ba	V	Zn	Zr	Ni	Co	As	Th	Pb	Cu
W _i 1	0.03	0.01	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
W _i 2	0.06	0.01		0.02	0.01	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-
W _i 3	0.07	0.02	0.02	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
W _i 4	0.04	0.02	0.02	-	0.01	-	-	-	-	0.01	-	-	-
W _i 5	0.03	0.02	0.01		0.01	0.01	0.02	0.01	-	-	0.02	0.02	-
W _i 6	0.02	0.01	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
W _i 7	0.03	0.01	0.01	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-
W _i 8	0.03	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
W _i 9	0.04	0.02	0.01	-	-	-	-	-	-	-	0.01	-	-
W _i 10	0.01	0.02	0.02	0.01	-	0.01	-	-	-	-	-	-	0.01
W _i 11	0.04	0.02	0.01	0.01	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-
W _i 12	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	-	0.01	-	-	-	-	-	-
W _i 13	0.03	0.03	0.02	0.01	0.01	-	-	0.01	-	-	-	-	-
W _i 14	0.01	0.01	0.02	0.01		-	-	-	-	-	-	-	-
W _i 15	0.02	0.01	0.01	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-
W _i 16	0.02	0.02	0.02	0.01	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-
W _i 17	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-	-
W _i 18	0.02	0.02	0.02	0.01	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-
W _i 19	0.01	0.02	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
W _i 20	0.02	0.05	0.02	-	0.01	-	-	-	-	-	0.01	-	-

- Elementos que se encuentran por debajo del LD de la técnica

La **Tabla VI** muestra el contenido de compuestos minoritarios en los 30 residuos. En ella, Cr, Cl, Sr y Ba, están presentes en la mayoría de los residuos, mientras que el resto de los elementos, solo están presentes en algunos. Elementos como por ejemplo el Pb, Cu, As y Co, solo se encuentran en uno de los residuos.

En todos los residuos, los elementos reflejados en la tabla, se encuentran en forma de trazas, no debiendo presentar ninguno un efecto negativo en las propiedades de los cementos.

1.4.2 Caracterización mineralógica

La composición mineralógica de los residuos, mediante difracción de rayos X (DRX), se recoge en la **Fig. 42**, con el objetivo principal de conocer los compuestos mineralógicos que forman los residuos de construcción y demolición, siendo esta técnica capaz de identificar los compuestos cristalinos.

Desde el punto de vista cualitativo, los 20 diagramas de difracción de rayos X son idénticos, por lo que solo se representa uno de ellos (W_i10).

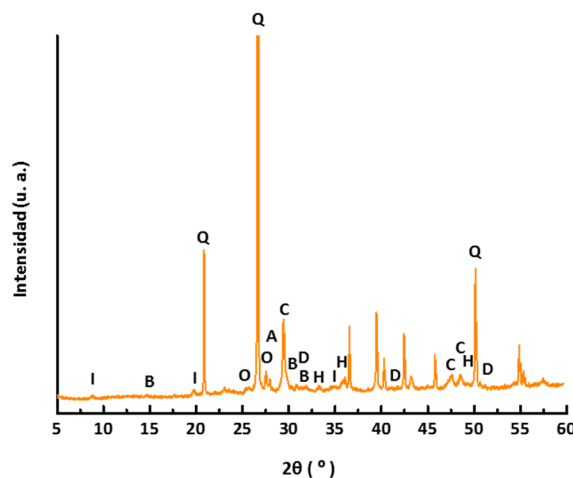


Fig. 42 Difractograma correspondiente a uno de los RCD recogidos en una de las plantas de reciclaje

Es posible observar que los compuestos mineralógicos presentes en el diagrama son illita (I), cuarzo (Q), calcita (C), dolomita (D), hematite (H), basanita (B) y feldespatos como la anortita (A) y ortoclase (O), mostrándose en la **Tabla VII**.

Tabla VII Datos cristalográficos de los compuestos mineralógicos presentes en los RCDs

Compuesto Mineralógico	$2\theta (^{\circ})$	$d (\text{\AA})$	Índices Miller (h k l)
Cuarzo	26.64	3.34	(1 0 1)
Calcita	29.36	3.04	(1 0 4)
Hematite	33.16	2.7	(1 0 4)
Dolomita	30.92	2.89	(1 0 4)
Illita	8.84	10.00	(0 0 2)
Ortoclase	27.52	3.24	(0 4 0) / (0 0 2)
Anortita	27.88	3.19	(-2 0 4)
Basanita	29.69	3.01	(4 0 0)

Este tipo de compuestos mineralógicos, son comunes en residuos basados en materiales cerámicos, donde las arcillas son usadas como materias primas ³⁶, ³⁷, así como de otros materiales puzolánicos empleados como adiciones en el cemento.

1.4.3 Estudio de la actividad puzolánica de los residuos

Con el fin de establecer la viabilidad de este tipo de residuos como adición puzolánica en cementos, y como base para futuros ensayos que serán descritos en la presente Memoria, se evaluó la capacidad de los materiales para la fijación de cal (**Fig. 43**), empleando un método químico acelerado, anteriormente descrito por Sánchez de Rojas y col. ^{54, 63–66}, y fue comparado con la capacidad del humo de sílice y ceniza volante, bien conocidos por sus propiedades puzolánicas, de acuerdo con la normativa europea ¹.

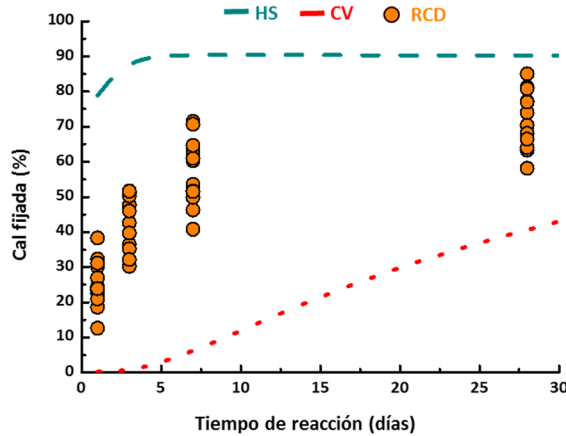


Fig. 43 Cal fijada con el tiempo por los residuos recogidos de las plantas de reciclaje

En la **Fig. 43**, se evidencia que todos los RCD con base cerámica, poseen actividad puzolánica cuando estos reaccionan con una disolución saturada de hidróxido cálcico. Actividad intermedia para todos los residuos entre el humo de sílice y la ceniza volante, que actualmente son usados como adición activa en el cemento ^{4-6, 9, 10, 12, 62}.

También es necesario destacar que la actividad puzolánica, es diferente si se comparan los distintos residuos estudiados. Este comportamiento puede estar asociado con los materiales no cerámicos presentes en los residuos, y que son considerados como contaminantes (restos de mortero y hormigón, yeso, pinturas, esmaltes, etc.). Esta influencia, será estudiada y evaluada en mayor profundidad a lo largo de la presente Memoria.

2 Conclusiones parciales

- El estudio de los RCD recogidos en 12 plantas de reciclado españolas, muestran diferencias en los tamaños de partícula (comprendidos entre 0.01 y 100 mm) y en el contenido cerámico, que puede variar desde 20 hasta 100%, consecuencia de flujos intermitentes y poco homogéneos de residuos y a las diferentes necesidades del mercado.
- Todos los RCD analizados presentaban composiciones químicas y mineralógicas similares y comparables a otros residuos y/o subproductos industriales actualmente empleados como adiciones activas en el cemento.
- Los compuestos químicos que predominan, son óxidos de naturaleza ácida ($\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ está comprendida entre 30 – 86%).
- En relación a los compuestos mineralógicos, cuarzo, calcita, illita, dolomita, hematite, basanita y feldespatos como anortita y ortoclasea están presentes en la totalidad de las muestras.
- Los RCD de base cerámica, presentan actividad puzolánica reaccionando con una disolución saturada de hidróxido de calcio. Muestran además, una actividad intermedia entre la que presentan el humo de sílice y las cenizas volantes, incluidos actualmente en la normativa como adiciones puzolánicas.

3 Bibliografía

- 1 AENOR, Cement Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements, (2011).
- 2 H F W Taylor, Cement Chemistry. Thomas Telford Ltd, 1997.
- 3 R. Siddique, Waste materials and by-products in concrete, 2008th ed. Springer, 2008.
- 4 A. Kumar and D.M. Roy, “A Study of Silica-Fume-Modified Cements of Varied Fineness,” *Journal of the American Ceramic Society*, 67 [1] 61–64 (1984).
- 5 H.F.W. Taylor, K. Mohan, and G.K. Moir, “Analytical Study of Pure and Extended Portland Cement Pastes: II, Fly Ash- and Slag-Cement Pastes,” *Journal of the American Ceramic Society*, 68 [12] 685–690 (1985).
- 6 N.Y. Mostafa, S.A.S. El-Hemaly, E.I. Al-Wakeel, S.A. El-Korashy, and P.W. Brown, “Characterization and evaluation of the pozzolanic activity of Egyptian industrial by-products: I: Silica fume and dealuminated kaolin,” *Cement and Concrete Research*, 31 [3] 467–474 (2001).
- 7 M. Frias, M.I. Sánchez de Rojas, J. Santamaría, and C. Rodríguez, “Recycling of silicomanganese slag as pozzolanic material in Portland cements: Basic and engineering properties,” *Cement and Concrete Research*, 36 [3] 487–491 (2006).
- 8 C.A. Utton, M. Hayes, J. Hill, N.B. Milestone, and J.H. Sharp, “Effect of Temperatures up to 90°C on the Early Hydration of Portland–Blastfurnace Slag Cements,” *Journal of the American Ceramic Society*, 91 [3] 948–954 (2008).
- 9 K. Luke and E. Lachowski, “Internal Composition of 20-Year-Old Fly Ash and Slag-Blended Ordinary Portland Cement Pastes,” *Journal of the American Ceramic Society*, 91 [12] 4084–4092 (2008).

- 10 M.E.-S.I. Saraya, “Study physico-chemical properties of blended cements containing fixed amount of silica fume, blast furnace slag, basalt and limestone, a comparative study,” *Construction and Building Materials*, 72 104–112 (2014).
- 11 M.S. Amin, S.M.A. El-Gamal, S.A. Abo-El-Enein, F.I. El-Hosiny, and M. Ramadan, “Physico-chemical characteristics of blended cement pastes containing electric arc furnace slag with and without silica fume,” *HBRC Journal*, In Press (2014).
- 12 Y. Kocak and S. Nas, “The effect of using fly ash on the strength and hydration characteristics of blended cements,” *Construction and Building Materials*, 73 25–32 (2014).
- 13 F. Pacheco-Torgal, S. Jalali, J. Labrincha, and V. M. John (eds.), *Eco-Efficient Concrete*. Woodhead Publishing, 2013.
- 14 R. Roy, D.M. Roy, and E.E. Francis, “New Data on Thermal Decomposition of Kaolinite and Halloysite,” *Journal of the American Ceramic Society*, 38 [6] 198–205 (1955).
- 15 M. Murat, “Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. I. Preliminary investigation on metakaolinite,” *Cement and Concrete Research*, 13 [2] 259–266 (1983).
- 16 S. Johansson and P.J. Andersen, “Pozzolanic activity of calcined moler clay,” *Cement and Concrete Research*, 20 [3] 447–452 (1990).
- 17 C. He, B. Osbaeck, and E. Makovicky, “Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects,” *Cement and Concrete Research*, 25 [8] 1691–1702 (1995).
- 18 J. Pera and A. Amrouz, “Development of Highly Reactive Metakaolin from Paper Sludge,” *Advanced Cement Based Materials*, 7 [2] 49–56 (1998).

- 19 B.B. Sabir, S. Wild, and J. Bai, "Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review," *Cement and Concrete Composites*, 23 [6] 441–454 (2001).
- 20 P.S.L. Souza and D.C.C. Dal Molin, "Viability of using calcined clays, from industrial by-products, as pozzolans of high reactivity," *Cement and Concrete Research*, 35 [10] 1993–1998 (2005).
- 21 Vigil de la Villa, M.I. Sánchez de Rojas, O. Rodríguez, R.G. Jiménez, and M. Frías, "Characterisation of calcined paper sludge as an environmentally friendly source of metakaolin for manufacture of cementitious materials," *Advances in Cement Research*, 20 [1] 23–30 (2008).
- 22 M. Frías, O. Rodríguez, I. Vegas, and R. Vigil, "Properties of Calcined Clay Waste and its Influence on Blended Cement Behavior," *Journal of the American Ceramic Society*, 91 [4] 1226–1230 (2008).
- 23 M. Frías, O. Rodríguez Largo, R. García Jiménez, and I. Vegas, "Influence of Activation Temperature on Reaction Kinetics in Recycled Clay Waste–Calcium Hydroxide Systems," *Journal of the American Ceramic Society*, 91 [12] 4044–4051 (2008).
- 24 S. Ferreiro, T. Blasco, M.I. Sánchez de Rojas, and M. Frías, "Influence of Activated Art Paper Sludge-Lime Ratio on Hydration Kinetics and Mechanical Behavior in Mixtures Cured at 20°C," *Journal of the American Ceramic Society*, 92 [12] 3014–3021 (2009).
- 25 O. Rodríguez Largo, R. Vigil de la Villa, M.I. Sánchez de Rojas, and M. Frías, "Novel Use of Kaolin Wastes in Blended Cements," *Journal of the American Ceramic Society*, 92 [10] 2443–2446 (2009).
- 26 C. Vizcayno, R.M. de Gutiérrez, R. Castello, E. Rodriguez, and C.E. Guerrero, "Pozzolan obtained by mechanochemical and thermal treatments of kaolin," *Applied Clay Science*, 49 [4] 405–413 (2010).

- 27 O. Rodríguez Largo, R. Vigil de la Villa, R. García Jiménez, B. Nebreda Gómez, and M. Frías, “Lower Temperature Activation for Kaolinite-Based Clay Waste: Evaluation of Hydrated Phases During the Pozzolanic Reaction,” *Journal of the American Ceramic Society*, 94 [4] 1224–1229 (2011).
- 28 M. Frías, Vigil de La Villa, Sánchez de Rojas, M. I., C. Medina, and A. Juan Valdés, “Scientific Aspects of Kaolinite Based Coal Mining Wastes in Pozzolan/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ System,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 95 [1] 386–391 (2012).
- 29 L. Trusilewicz, F. Fernández-Martínez, V. Rahhal, and R. Talero, “TEM and SAED Characterization of Metakaolin. Pozzolanic Activity,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 95 [9] 2989–2996 (2012).
- 30 S.A. Abo-El-Enein, M.S. Amin, F.I. El-Hosiny, S. Hanafi, T.M. ElSokkary, and M.M. Hazem, “Pozzolanic and hydraulic activity of nano-metakaolin,” *HBRC Journal*, 10 [1] 64–72 (2014).
- 31 E. Küçükyıldırım and B. Uzal, “Characteristics of calcined natural zeolites for use in high-performance pozzolan blended cements,” *Construction and Building Materials*, 73 229–234 (2014).
- 32 N. Ay and M. Ünal, “The use of waste ceramic tile in cement production,” *Cement and Concrete Research*, 30 [3] 497–499 (2000).
- 33 J. Bensted and J. Munn, “A discussion of the paper ‘The use of waste ceramic tile in cement production’ by N. Ay and M. Ünal,” *Cement and Concrete Research*, 31 [1] 161–162 (2001).
- 34 L. Alarcon-Ruiz, G. Platret, E. Massieu, and A. Ehrlacher, “The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste,” *Cement and Concrete Research*, 35 [3] 609–613 (2005).

- 35 M.I. Sánchez de Rojas, F. Marín, J. Rivera, and M. Frías, “Morphology and Properties in Blended Cements with Ceramic Wastes as a Pozzolanic Material,” *Journal of the American Ceramic Society*, 89 [12] 3701–3705 (2006).
- 36 R.D. Toledo Filho, J.P. Gonçalves, B.B. Americano, and E.M.R. Fairbairn, “Potential for use of crushed waste calcined-clay brick as a supplementary cementitious material in Brazil,” *Cement and Concrete Research*, 37 [9] 1357–1365 (2007).
- 37 F. Pacheco-Torgal and S. Jalali, “Reusing ceramic wastes in concrete,” *Construction and Building Materials*, 24 [5] 832–838 (2010).
- 38 M.I. Sánchez de Rojas, M. Frías, O. Rodríguez, and J. Rivera, “Durability of Blended Cement Pastes Containing Ceramic Waste as a Pozzolanic Addition,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 97 [5] 1543–1551 (2014).
- 39 G. Rodríguez, C. Medina, F.J. Alegre, E. Asensio, and M.I. Sánchez de Rojas, “Assessment of C&DW plant management in Spain: in pursuit of sustainability and eco-efficiency,” *Journal of Cleaner Production*, In Press (n.d.).
- 40 I. Vegas, J.A. Ibañez, A. Lisbona, A. Sáez de Cortazar, and M. Frías, “Pre-normative research on the use of mixed recycled aggregates in unbound road sections,” *Construction and Building Materials*, 25 [5] 2674–2682 (2011).
- 41 J. Yang, Q. Du, and Y. Bao, “Concrete with recycled concrete aggregate and crushed clay bricks,” *Construction and Building Materials*, 25 [4] 1935–1945 (2011).
- 42 C. Medina, M.I. Sánchez de Rojas, and M. Frías, “Reuse of sanitary ceramic wastes as coarse aggregate in eco-efficient concretes,” *Cement and Concrete Composites*, 34 [1] 48–54 (2012).
- 43 C. Medina, M. Frías, and M.I. Sánchez de Rojas, “Microstructure and properties of recycled concretes using ceramic sanitary ware industry waste as coarse aggregate,” *Construction and Building Materials*, 31 112–118 (2012).

- 44 Jiménez, Ayuso, Agrela, López, and Galvín, “Utilisation of unbound recycled aggregates from selected CDW in unpaved rural roads,” *Resources, Conservation and Recycling*, 58 88–97 (2012).
- 45 GERD, *Guía Española de Áridos Reciclados procedentes de RCD*. Proyecto GEAR. Fuego Editores, 2012.
- 46 F. Pacheco-Torgal, V. W. Y. Tam, J. A. Labrincha, Y. Ding, and J. de Brito (eds.), *Handbook of Recycled Concrete and Demolition Waste*. Woodhead Publishing, 2013.
- 47 M.A. Rahman, M.A. Imteaz, A. Arulrajah, J. Piratheepan, and M.M. Disfani, “Recycled construction and demolition materials in permeable pavement systems: Geotechnical and hydraulic characteristics,” *Journal of Cleaner Production*, In Press (2014).
- 48 C. Medina, W. Zhu, T. Howind, M.I. Sánchez de Rojas, and M. Frías, “Influence of mixed recycled aggregate on the physical – mechanical properties of recycled concrete,” *Journal of Cleaner Production*, 68 216–225 (2014).
- 49 AENOR, Tests for geometrical properties of aggregates. Part 1: Determination of particle size distribution. Sieving method, (2012).
- 50 AENOR, Tests for geometrical properties of aggregates. Part 2: Determination of particle size distribution. Test sieves, nominal size of apertures, (1996).
- 51 Jiménez, Ayuso, Galvín, López, and Agrela, “Use of mixed recycled aggregates with a low embodied energy from non-selected CDW in unpaved rural roads,” *Construction and Building Materials*, 34 34–43 (2012).
- 52 A.M. Wagih, H.Z. El-Karmoty, M. Ebid, and S.H. Okba, “Recycled construction and demolition concrete waste as aggregate for structural concrete,” *HBRC Journal*, 9 [3] 193–200 (2013).

- 53 E.F. Ledesma, J.R. Jiménez, J. Ayuso, J.M. Fernández, and J. de Brito, “Maximum feasible use of recycled sand from construction and demolition waste for eco-mortar production – Part-I: ceramic masonry waste,” *Journal of Cleaner Production*, (2014).
- 54 Sánchez de Rojas, Frias, Rivera, Escorihuela, and Marín, “Research about the pozzolanic activity of waste materials from calcined clay,” *Materiales de Construcción*, 51 [261] 45–52 (2001).
- 55 M.I. Sánchez de Rojas, F. Marín, J. Rivera, and M. Frías, “Morphology and Properties in Blended Cements with Ceramic Wastes as a Pozzolanic Material,” *Journal of the American Ceramic Society*, 89 [12] 3701–3705 (2006).
- 56 M.I. Sánchez De Rojas, F.P. Marín, M. Frías, and J. Rivera, “Properties and Performances of Concrete Tiles Containing Waste Fired Clay Materials,” *Journal of the American Ceramic Society*, 90 [11] 3559–3565 (2007).
- 57 A.E. Lavat, M.A. Trezza, and M. Poggi, “Characterization of ceramic roof tile wastes as pozzolanic admixture,” *Waste Management*, 29 [5] 1666–1674 (2009).
- 58 L.A. Pereira-de-Oliveira, J.P. Castro-Gomes, and P.M.S. Santos, “The potential pozzolanic activity of glass and red-clay ceramic waste as cement mortars components,” *Construction and Building Materials*, 31 197–203 (2012).
- 59 A. Tironi, M.A. Trezza, A.N. Scian, and E.F. Irassar, “Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays,” *Cement and Concrete Composites*, 37 319–327 (2013).
- 60 M. Frias, M.I. Sánchez de Rojas, J. Santamaría, and C. Rodríguez, “Recycling of silicomanganese slag as pozzolanic material in Portland cements: Basic and engineering properties,” *Cement and Concrete Research*, 36 [3] 487–491 (2006).
- 61 R.D. Toledo Filho, J.P. Gonçalves, B.B. Americano, and E.M.R. Fairbairn, “Potential for use of crushed waste calcined-clay brick as a supplementary cementitious material in Brazil,” *Cement and Concrete Research*, 37 [9] 1357–1365 (2007).

- 62 Sánchez de Rojas, Luxán, Frías, and García, “The influence of different additions on portland cement hydration heat,” *Cement and Concrete Research*, 23 [1] 46–54 (1993).
- 63 M.P. Luxán, M.I. Sánchez de Rojas, and M. Frías, “Investigations on the fly ash-calcium hydroxide reactions,” *Cement and Concrete Research*, 19 [1] 69–80 (1989).
- 64 Sánchez de Rojas, M.I., “Estudio de la relación estructura-actividad puzolánica de materiales síliceos españoles (origen: natural y artificial) y su utilización en conglomerantes hidráulicos”; Universidad Autónoma de Madrid, 1986.
- 65 M.I.S. de Rojas and M. Frías, “The pozzolanic activity of different materials, its influence on the hydration heat in mortars,” *Cement and Concrete Research*, 26 [2] 203–213 (1996).
- 66 Sánchez de Rojas, Marín, Rivera, and Frías, “Morphology and Properties in Blended Cements with Ceramic Wastes as a Pozzolanic Material,” *Journal of the American Ceramic Society*, 89 [12] 3701–3705 (2006).

Sección 2

CARACTERIZACIÓN DE RESIDUOS DE CONSTRUCCIÓN Y DEMOLICIÓN

Una vez llevada a cabo el acondicionamiento de los todos residuos RCD procedentes de las 12 plantas de reciclado españolas, y caracterizados química, mineralógica y puzolánicamente hasta la edad de 28 días de reacción, en la presente etapa de la investigación, y con el fin de llevar a cabo un estudio más exhaustivo, se seleccionaron dos residuos, que corresponden a las plantas de Tecnología y Reciclado S.L. (W1) y Bierzo Recicla S.L. (W2) localizadas en Madrid y León respectivamente. La selección de estos dos residuos de construcción y demolición, en contraposición al resto de los residuos, se basó fundamentalmente en dos aspectos.

El primero de ellos, deriva de las ventajas, que la elección de una planta de reciclaje con una localización geográfica tan favorable respecto al resto de las instalaciones en las que se iban a desarrollar todas las investigaciones, por lo que esta ventaja geográfica hacía de TECNOLOGÍA Y RECICLADO S. L, una planta de gestión idónea. Por otro lado, la elección de los residuos procedentes de BIERZO RECICLA S. L, es consecuencia de la posibilidad en la obtención de residuos, de un contenido cerámico del 100%. De esta forma, se podrán establecer las diferencias en las propiedades de los cementos, cuando se utilicen residuos de construcción y demolición con contenidos cerámicos distintos.

Tal y como ha sido expuesto en la sección 1, del capítulo de resultados y discusión, el RCD procedente de la planta de Madrid (W1), posee un contenido cerámico del 20%, mientras que el RCD correspondiente a la planta de León (W2), incrementa ese porcentaje hasta el 100%.

1 Caracterización de los RCD

Una vez seleccionados dos de los residuos RCD W1 y W2, identificados previamente como Wi9 y Wi5 respectivamente, se procedió al estudio en profundidad de las propiedades de los residuos, donde se hace hincapié en sus propiedades físicas, composición mineralógica, química, así como su morfología y comportamiento frente a una disolución saturada de hidróxido cálcico, y por lo tanto, se estudia su capacidad para fijar cal, aspectos muy importantes como futuras puzolanas en cementos.

170

En la **Fig. 44** se muestran los aspectos de dos residuos (W1 y W2) seleccionados, objeto de estudio tras el acondicionamiento previo llevado a cabo a su caracterización.

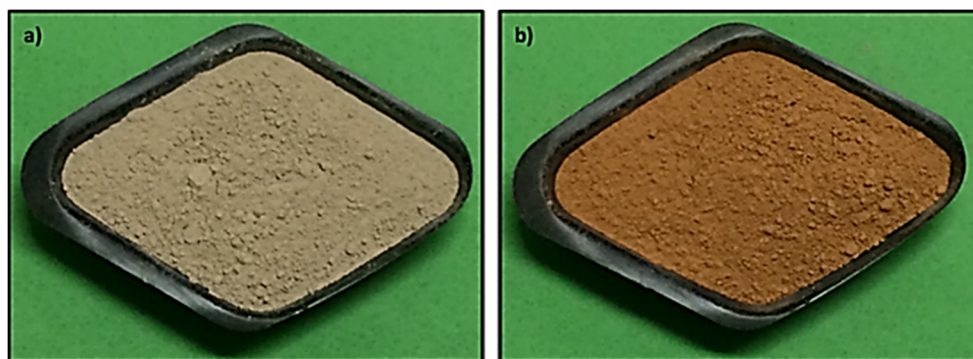


Fig. 44 Residuos de construcción y demolición tras acondicionamiento. a) W1 y b) W2

A la vista de ambas imágenes, resaltar la diferencia de color existente entre ambos residuos, lo que es consecuencia directa, del contenido cerámico en los residuos, y por lo tanto del contenido de óxidos de hierro.

1.1 Propiedades físicas

1.1.1 *Contenido cerámico en los residuos*

La metodología empleada para la determinación del contenido cerámico en ambos residuos, se detalló en el capítulo de técnicas instrumentales y metodologías de ensayo de la presente Memoria. Los contenidos en material cerámico, se recogen en la sección 1 del presente capítulo, de tal manera, que para W1 solo el 20% del residuo está constituido por material cerámico, mientras que en el W2, la totalidad del residuo está formado por este material.

171

1.1.2 *Determinación de la densidad de los residuos*

Para la determinación de la densidad de los residuos se procedió con la metodología recogida en capítulo III de la presente Memoria de Investigación, presentándose en la **Tabla VIII**, los valores de densidad obtenidos para los dos residuos estudiados, y poniendo de manifiesto que ambos residuos presentan la misma densidad, a pesar de tener diferentes contenidos de material arcillosos.

1.1.3 Cálculo de la superficie específica de los residuos

A continuación se procedió al cálculo de la superficie específica (**Tabla VIII**), mediante el método de Blaine, descrito en el capítulo de técnicas instrumentales y metodologías de ensayo.

Los resultados de las superficies específicas mediante esta metodología, pone de relieve que, como en el caso anterior, las superficies específicas son similares (5.705 y 5735 cm²/g, respectivamente), a pesar de que esta metodología es específica sólo para cementos portland.

1.1.4 Determinación del tamaño de partícula

La determinación de los tamaños de partícula de los dos residuos objeto de estudio, se llevó a cabo mediante difracción de rayos laser, tal y como ha sido descrito anteriormente en el capítulo III de la presente Memoria.

Las **Fig. 45** y **Fig. 46**, muestran tanto las curvas distribución granulométrica como las curvas de densidad de distribución para los residuos W1 y W2 respectivamente. Para hacer un estudio comparativo entre ellas, las **Fig. 47** y **Fig. 48**, se representan el volumen acumulado y la densidad de distribución conjuntamente.

A la vista de la curva de distribución, los tamaños de partícula están comprendidos entre 0.9 y 100 µm para ambos residuos. Atendiendo a la curva de densidad se puede apreciar cómo el 98.37 % y el 98.17 % de las partículas de los residuos W1 y W2 respectivamente, se encuentran por debajo de 63 µm.

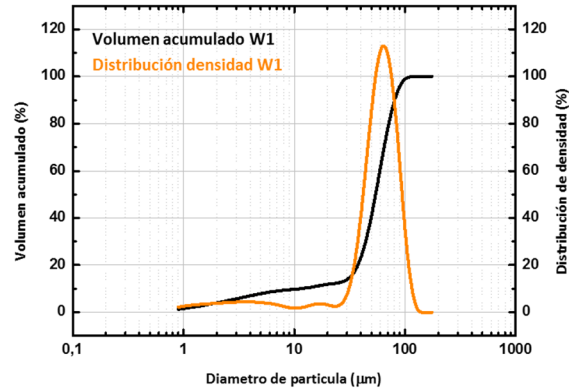


Fig. 45 Curvas de distribución granulométrica y de densidad de distribución para W1

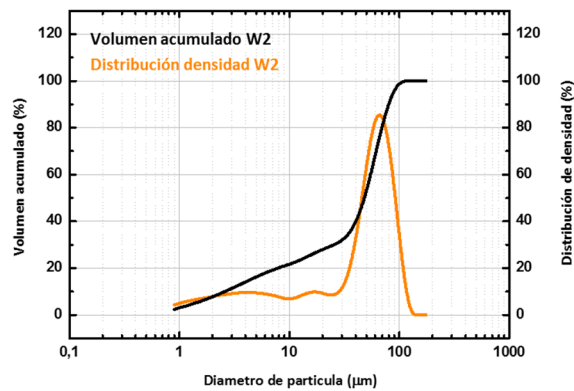


Fig. 46 Curvas de distribución granulométrica y de densidad de distribución para W2

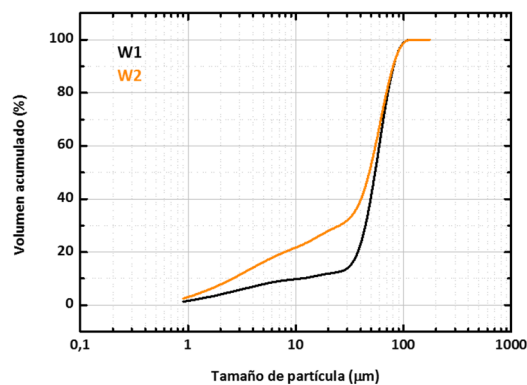


Fig. 47 Curvas de distribución granulométrica para W1 y W2

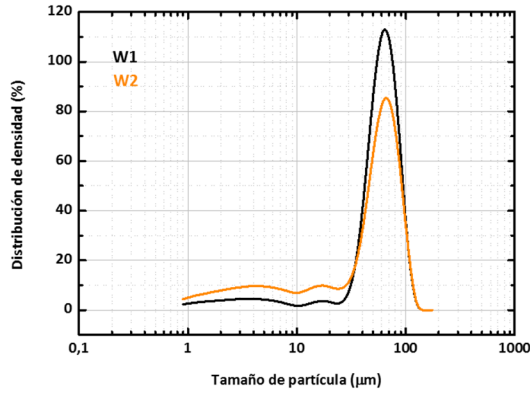


Fig. 48 Curvas de densidad de distribución para W1 y W2

Tabla VIII Datos correspondientes a las propiedades físicas de los dos residuos

Muestra	W1	W2
Contenido cerámico (%)	20	100
Densidad (g/cm ³)	2.541	2.540
Superficie específica (cm ² /g)	5705	5737
Rango tamaños de partícula (μm)	0.9 – 100.0	0.9 – 100.0
Tamaño con mayor número de partículas (μm)	73.0 – 61.0	73.0 – 61.0

De forma general, y a la vista de los resultados físicos similares obtenidos en ambos residuos, la finura, como papel fundamental en las reacciones químicas principalmente a cortas edades ^{12,13}, no influirá en sus prestaciones posteriores, por lo que no será una variable a tener en cuenta en los estudios posteriores.

1.2 Composición química

En cuanto a la composición química de los dos residuos, se estudió mediante la fluorescencia de rayos X. En la **Tabla IX** se recogen los resultados de los residuos W1 y W2, que ya han sido mostrados en la sección 1 como W_i9 y W_i5, junto al resto de residuos de construcción y demolición.

Tabla IX Componentes químicos mayoritarios de W1 y W2 (% peso)

Óxido	W1	W2
SiO ₂	48.49	59.63
Al ₂ O ₃	10.26	18.51
Fe ₂ O ₃	2.45	5.92
MnO	0.03	0.09
MgO	1.91	3.08
CaO	17.78	4.78
Na ₂ O	0.86	0.70
SO ₃	2.62	0.42
K ₂ O	3.21	3.58
TiO ₂	0.26	0.84
P ₂ O ₅	0.13	0.15
P.P.C.	11.90	2.15

A la vista de los resultados, se observa como ambos residuos poseen la misma composición química desde el punto de vista cualitativo, siendo el componente mayoritario el óxido de silicio con contenidos de 49% y 60% para los residuos W1 y W2 respectivamente. Otros óxidos de naturaleza ácida como el óxido de aluminio y de hierro, predominan en este tipo de materiales, junto con el óxido de calcio, que oscila entre el 18% para el W1 hasta el 5%

para el W2. Por otro lado, resaltar que la suma de los óxidos ácidos ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) es superior al 60% para W1 y cerca del 85% para el caso de W2. Estos valores son muy similares a otros materiales de naturaleza puzolánica recogidos en la normativa vigente y estudiados por otros autores 5, 6, 11, 14–25 (tanto de origen natural como sub-productos industriales).

A la vista de la **Tabla IX**, las mayores diferencias existentes entre ellos, radican, en el contenido en óxido de calcio, componente que en W1 se encuentra en mayor proporción, prácticamente 4 veces más, lo que puede ser debido, a los diferentes materiales que acompañan al material cerámico en un 80%, y que en este caso, son considerados como productos sin actividad puzolánica.

El otro rasgo diferenciador en la composición química entre ambos residuos, se encuentra en los valores de las pérdidas por calcinación. Para un residuo con un contenido de material cerámico únicamente del 20%, esta pérdida por calcinación experimentada a 950°C se debe, en su mayoría, a todos los materiales que acompañan al residuo cerámico, y que a esas temperaturas se descomponen, como es el caso de la calcita. Para el caso del residuo W2, esa pérdida de masa a altas temperaturas, no es tan acusada, debido a que en el propio proceso de fabricación de estos materiales cerámicos que forman el residuo, las temperaturas necesarias para la cocción de las materias primas (arcillas) va entre 700 y 900 °C^{2, 4–8, 10, 11}, por lo que el pequeño porcentaje de pérdida por calcinación reflejado, se debe en su mayoría a la posible humedad presente en la muestra.

La presencia de álcalis en ambos residuos, es muy similar, y semejante a otros materiales puzolánicos, aumentando el pH, lo que favorece los procesos de hidratación del cemento²⁶.

De forma análoga, se muestra en la **Tabla X**, la composición química correspondiente a los elementos minoritarios presentes en los residuos de construcción y demolición de base cerámica.

Tabla X Componentes químicos minoritarios de W1 y W2 (% peso)

Elementos Traza	W1	W2
Zr	-	0,02
Sr	0,01	0,01
Ni	-	0,01
Cr	0,04	0,03
V	-	0,01
Th	0,01	0,02
Zn	-	0,01
Pb	-	0,02
Cl	0,02	0,02

- Elementos que se encuentran por debajo del LD de la técnica

La presencia de los diferentes elementos minoritarios, aun no presentándose en porcentajes significativos, podrá jugar un papel muy importante en el comportamiento de estos residuos cuando formen parte de la matriz cementante, por lo que serán tenidos en cuenta en secciones posteriores de la presente Memoria de investigación.

Ya se ha reflejado y remarcado tras la evaluación de la composición química de los residuos, que la sílice es el óxido mayoritario (48 – 60% del total). La sílice es un óxido fundamental en los materiales con actividad puzolánica. Sin embargo, no toda la sílice interviene en la reacción puzolánica, por lo que en la normativa europea ¹, lo que se establece es el contenido de sílice reactiva, que debe ser igual o superior al 25%.

En la **Tabla XI**, se muestran los contenidos tanto en sílice total como sílice reactiva correspondiente a ambos residuos, mostrando que ambos residuos cumplen con la normativa europea, superando de esta manera el 25% de sílice reactiva requerido.

Tabla XI Resultados correspondientes a la sílice total y reactiva de W1 y W2 (% peso)

Muestra	Sílice Total	Sílice Reactiva
W1	48.49	31.66
W2	59.63	35.1

1.3 Composición mineralógica

La representación conjunta de los diagramas de difracción correspondientes a W1 y W2, se recoge en la **Fig. 49**.

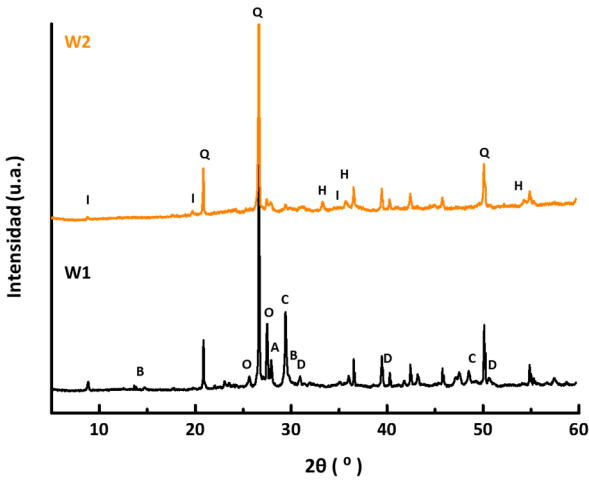


Fig. 49 Difractogramas de rayos X correspondientes a los residuos W1 y W2

Tal y como se puede observar en la figura en el intervalo 2θ ($5 - 60^\circ$), los compuestos cristalinos principales son: cuarzo (Q), calcita (C), hematita (H), dolomita (D), illita (I), ortoclasa (O), anortita (A) y basanita (B).

Resultados que están de acuerdo a lo esperado, teniendo en cuenta las composiciones químicas encontradas por FRX, donde se comentaba la diferencia de los contenidos de óxido de calcio (**Tabla IX**), y que a través de DRX se puede afirmar que se debe a la presencia de diferentes contenidos de calcita en los residuos W1 y W2. El contenido de calcita en W1 es muy superior al presentado por el W2.

La diferencia existente entre ambos residuos en lo referente a la calcita, puede justificarse en función de los diferentes materiales que acompañan al material cerámico en el residuo, y que en el W1, son en un porcentaje mayoritario (80%).

Al igual que ocurre para la composición química, la composición mineralógica va a variar de unas puzolanas a otras, influyendo en la actividad puzolánica de estas.

De esta manera, diferentes autores, cuando han dirigido sus trabajos hacia la caracterización tanto de diferentes materiales puzolánicos como de un mismo material procedente de orígenes diversos, tratan de relacionar esas composiciones con su reactividad y por consiguiente con su actividad puzolánica^{3, 5, 8, 20, 25, 28–33}, de forma análoga a como ocurre en el presente trabajo de investigación cuando se pretender comparar un mismo material (residuo de construcción y demolición) con dos orígenes distintos (plantas de reciclado de Madrid y de León).

1.4 Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

El estudio térmico diferencial y termogravimétrico para cada uno de los residuos iniciales, se muestra en las **Fig. 50** y **Fig. 51** respectivamente, con el objetivo de estudiar la evolución del peso de las muestras (TG) y de los procesos de descomposición (ATD) con el incremento de temperatura.

De manera que sea posible una mejor comparación entre ambos residuos, se representan de forma conjunta en las **Fig. 52** y **Fig. 53**, los resultados correspondientes a los TG y ATD respectivamente.

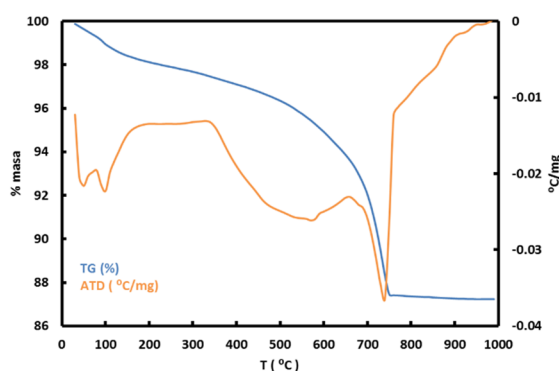


Fig. 50 TG y ATD correspondientes al residuo procedente de Madrid (W1)

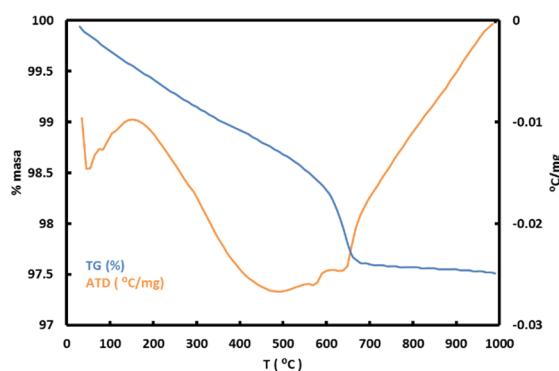


Fig. 51 TG y ATD correspondientes al residuo procedente de León (W2)

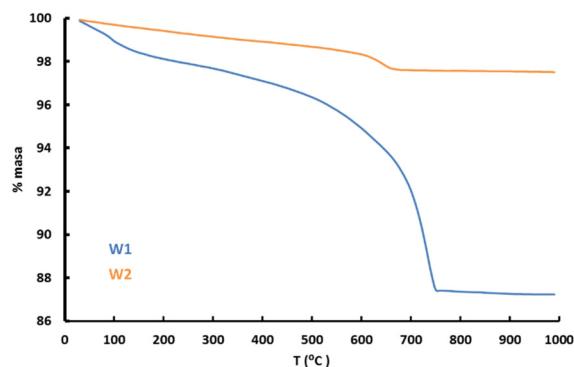


Fig. 52 Comparativa en los TG de los residuos W1 y W2

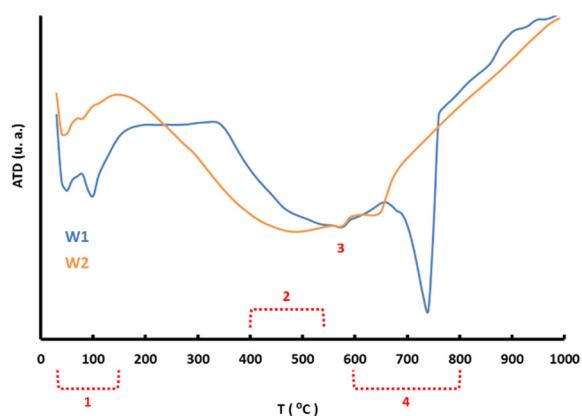


Fig. 53 Comparativa en los ATD de los residuos W1 y W2

A la vista de los diagramas de ATD, se pueden diferenciar claramente cuatro intervalos de temperatura, con picos endotérmicos correspondientes a las diferentes reacciones y/o procesos que tienen lugar, detallándose a continuación:

- El primer intervalo, se corresponde con las temperaturas localizadas entre 40 y 150 °C. en este intervalo, pueden solapar diferentes procesos químicos. El pico endotérmico centrado a 50 °C, puede corresponder con la eliminación del agua adsorbida en la muestra.

Un segundo pico situado a mayor temperatura (100 °C), está asociado, con la deshidratación de la media molécula de hemihidrato, así como con la presencia de illita ^{30, 31}. Para este último caso, el tamaño de la banda, va a depender en gran medida del área superficial y de la cristalinidad de la arcilla ³⁶.

- En el segundo intervalo, se puede observar una banda endotérmica ancha, localizada a una temperatura comprendida entre 400 y 550 °C, que junto con un pico endotérmico centrado a 900 °C, refleja la presencia de illita.
- Para el tercer intervalo, la existencia de un pico situado en torno a 575 °C, se debe a la transformación cristalográfica que tiene lugar en el cuarzo, al pasar de α -SiO₂ a β -SiO₂, tal y como queda reflejado en la **Fig. 54** ^{37–39}.

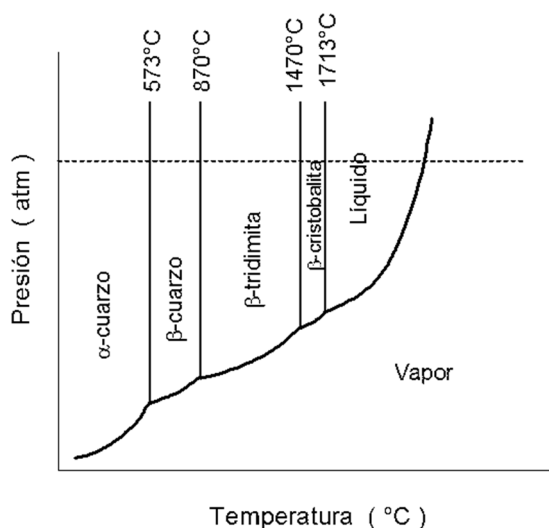


Fig. 54 Diagrama de fases presión – temperatura para el cuarzo

- Finalmente, en la banda endotérmica presente en el cuarto intervalo (entre 600 y 800 °C), es donde existen más diferencias entre ambos residuos, ya que dicha banda se debe a la descarboxilación del carbonato cálcico presente en el residuo, tal y como se muestra en la reacción (n):



(n) Reacción de descarboxilación en el carbonato cálcico

La diferencia radica, por un lado, en la temperatura en la que aparece el proceso de descarboxilación en W1 o W2. Para el primer residuo, dicha banda está centrada a una temperatura de 740 °C; mientras que para W2 aparece a 645 °C. Esta diferencia se debe fundamentalmente a la naturaleza de la calcita presente en cada uno de los residuos, mientras que en el residuo procedente de la planta de reciclado de Madrid, la calcita es primaria y ha sufrido una cristalización lenta, en el residuo procedente de la planta de León, con un 100% de material cerámico en su composición, la calcita obtenida es de carácter secundario, esto es, obtenida por la posible carbonatación del óxido de calcio presente en la muestra.

Por otro lado, la segunda diferencia existente entre ambos residuos en esta banda de carbonatos se encuentra en la intensidad obtenida en el diagrama de ATD, y que tiene su correspondencia con la pérdida de peso observada en el diagrama de TG, donde aun existiendo una pérdida mantenida de peso para todo el rango de temperaturas y que es debido a las bandas anteriormente mencionadas, es para el intervalo de temperaturas localizado entre 650 y 800 °C cuando esta pérdida de masa sufrida por las muestras es más acusada, más aún en W1 que en W2.

En la **Tabla XII**, se muestra los contenidos en calcita obtenidos gracias a su correspondencia con la pérdida de masa debida a la liberación de CO_2 reflejada en el diagrama de TG y tomada en cuenta la reacción de descomposición previamente expuesta.

Tabla XII Contenido en calcita calculado en función del CO_2 desprendido durante ensayo TG/ATD

Pérdida de masa (% peso)	
Residuo	CaCO_3
W1	14.79
W2	1.66

A la vista de los resultados reflejados en la **Tabla XII**, se confirman los anteriormente obtenidos mediante DRX, donde quedaba expuesto el mayor contenido de CaCO_3 en W1 en comparación con el residuo W2.

1.5 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier para los dos residuos objeto del estudio, se muestran en la **Fig. 55**, donde las bandas más importantes son identificadas con números en la propia figura.

La banda centrada en 3436 cm^{-1} , es propia de las vibraciones de tensión en los enlaces O-H, que pueden corresponder tanto a la presencia de humedad en el residuo en el momento del análisis, como a la presencia de otros compuestos como basanita y filosilicatos. La presencia de estos compuestos, se confirma con la aparición de bandas centradas entre 1620 y 1630 cm^{-1}

propias de la deformación en los enlaces de los grupos hidroxilo en la basanita y los filosilicatos. Además, bandas localizadas entre 1100 y 1200 cm^{-1} debidas a las vibraciones de tensión de los grupos SO_4^{2-} , ^{40–42} confirman la presencia de basanita, compuesto previamente observado mediante otras técnicas instrumentales como DRX.

Las bandas a 1172, 1082, 796, 694, 512 y 461 cm^{-1} , son las frecuencias indicativas de la presencia de cuarzo en las muestras, identificadas también por DRX.

Las vibraciones del enlace C-O localizadas a 1445, 875 y 713 cm^{-1} confirman la presencia de carbonato cálcico ^{43, 44}.

En la **Tabla XIII**, se muestra de una manera resumida las bandas de FT-IR principales para ambos residuos W1 y W2.

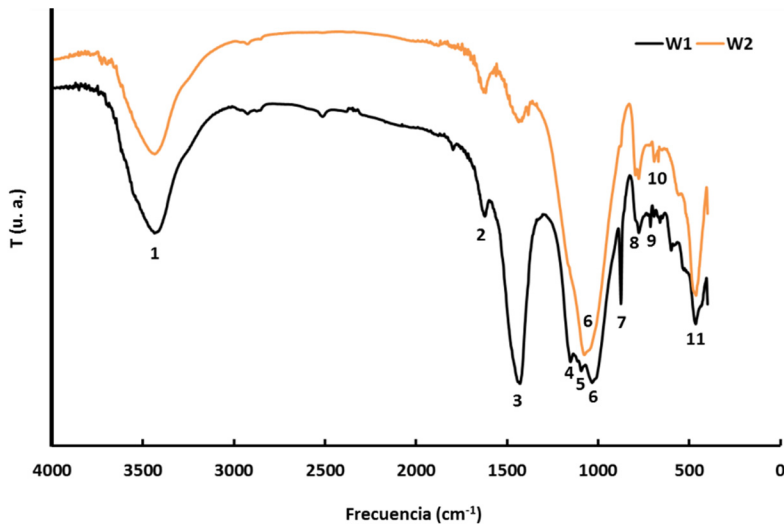


Fig. 55 Espectros de IR para los dos residuos estudiados

Tabla XIII Resumen de las bandas localizadas en los espectros de FTIR

Banda	Frecuencias (cm ⁻¹)		Asignación
	W1	W2	
1	3436.75	3436.05	ν_{as} O-H (H ₂ O)
2	1622.85	1629.74	δ H-O-H (H ₂ O)
3	1430.16	1437.31	ν_{as} C-O (CO ₃ ²⁻)
4	1152.13	-	ν_{as} S-O (SO ₄ ²⁻)
5	1093.01	-	ν_{as} S-O (SO ₄ ²⁻)
6	1032.67	1076.11	ν_{as} Si-O (SiO ₂)
7	875.37	874.53	δ_{oop} C-O (CO ₃ ²⁻)
8	-	795.83	ν Si-O (SiO ₂)
9	713.07	-	δ_{ip} C-O (CO ₃ ²⁻)
10	693.81	692.75	ν Si-O (SiO ₂)
11	464.70	463.33	δ O-Si-O (SiO ₂)

1.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energías dispersivas (SEM/EDX)

La microscopía electrónica de barrido (SEM), fue empleada en el presente trabajo de investigación, con el objetivo de obtener la morfología de este tipo de materiales, completándose a su vez con un estudio composicional de las muestras, mediante la espectroscopía de energías dispersivas (EDX).

En las **Fig. 56** y **Fig. 57**, se muestra la morfología general de los residuos (a), así como los espectros correspondientes a los análisis superficiales realizados mediante EDX (b).

Los resultados mostrados en la **Tabla XIV** corresponden a la media de 10 análisis realizados en cada uno de los residuos, expresados como óxidos.

Tabla XIV Análisis químico mediante EDX de los residuos seleccionados (% peso)

Óxido	% peso	
	W1	W2
SiO ₂	38.9	65.8
Al ₂ O ₃	12.2	17.2
Fe ₂ O ₃	3.7	7.3
CaO	32.9	3.8
SO ₃	6.4	0.0
K ₂ O	2.9	3.2
MgO	2.0	2.0
Na ₂ O	0.9	0.4
TiO ₂	0.0	0.2

Los óxidos mayoritarios extraídos por EDX, se corresponden, como era de esperar, a los obtenidos mediante FRX, siendo SiO₂, CaO, Al₂O₃ y Fe₂O₃ los óxidos mayoritarios.

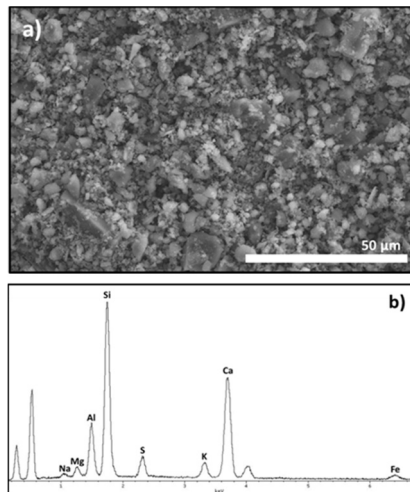


Fig. 56 (a) Micrografía de W1 y (b) análisis composicional por EDX de la superficie

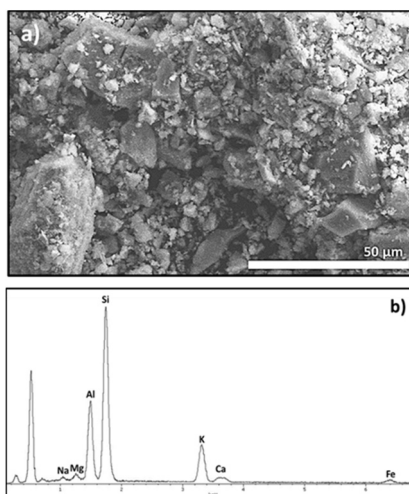


Fig. 57 (a) Micrografía de W2 y (b) análisis composicional por EDX de la superficie

A la vista de la composición mostrada en la **Tabla XV**, y a la morfología reflejada en la **Fig. 58**, los residuos están formados por grandes cristales de cuarzo, que se encuentran incluidos rodeados en una matriz con un tamaño de partícula menor, y donde la proporción de elementos como el aluminio y el potasio aumentan en gran medida, lo que hace pensar, en la presencia de feldespatos ⁸, identificados previamente por DRX depositados sobre los cristales de cuarzo, dotando a la matriz de una estructura más densa. Hierro, calcio, magnesio y sodio también se encuentran presentes en esta matriz, aunque en menor medida respecto a los anteriores.

Las diferencias de tamaño encontradas entre el cuarzo y el resto de componentes de la matriz, principalmente es debida a diferencias en cuanto a la dureza de cada uno de los compuestos, y que por tanto, con tiempos iguales de molienda, se obtienen diferentes tamaños de partícula.

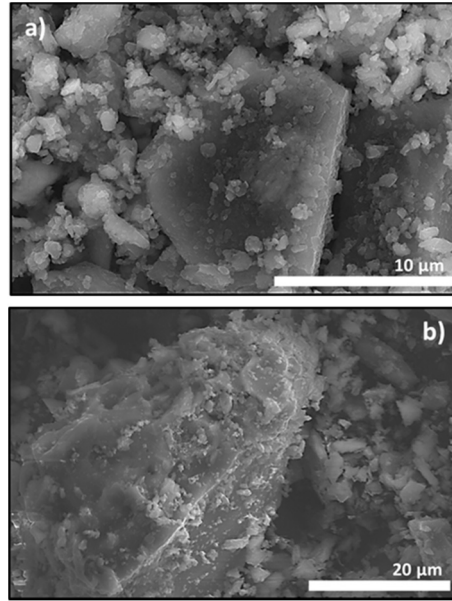


Fig. 58 Micrografías correspondientes a cristales de cuarzo en (a) W1 y (b) W2

Tabla XV Análisis químico mediante EDX de los residuos estudiados (% peso)

Óxido	% peso	
	W1	W2
SiO ₂	40.2	47.7
Al ₂ O ₃	23.8	28.8
Fe ₂ O ₃	8.3	6.5
CaO	10.1	8.2
SO ₃	1.8	0.0
K ₂ O	4.0	3.3
MgO	9.9	3.8
Na ₂ O	1.7	1.5
TiO ₂	0.2	0.1

La composición química encontrada mediante EDX, no hace más que confirmar la composición, tanto química como mineralógica, puesta en relieve previamente mediante el empleo de otras técnicas instrumentales como DRX, IR, ATD o FRX, donde también fue advertida su presencia.

2 Conclusiones parciales

- En el estudio de los dos RCD seleccionados (W1 y W2) para un estudio en mayor profundidad, la variable diferenciadora, es el contenido cerámico en cada uno de ellos (20% y 100%), ya que no existen diferencias significativas en el resto de propiedades como tamaño de partícula, densidad y superficie específica.
- En cuanto a la composición química, las mayores diferencias entre W1 y W2, radican en:
 - Contenido en óxidos ácidos, 61% en W1 y 84% en W2
 - Contenido en CaO, casi 4 veces superior en W1
 - Pérdidas por calcinación, 11.9% en W1 y únicamente 2.1% en W2.

Estas diferencias, se encuentran directamente relacionadas con el porcentaje cerámico en los residuos.

- Los contenidos de sílice reactiva en W1 y W2 son superiores al 25% en ambos casos, contenido exigido por la normativa europea para materiales puzolánicos.
- La composición química y mineralógica de los residuos queda confirmada mediante el empleo complementario de las técnicas instrumentales (FRX, DRX, ATD, FT – IR y SEM/EDX).

3 Bibliografía

- 1 AENOR, Cement Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements, (2011).
- 2 G. Baronio and L. Binda, “Study of the pozzolanicity of some bricks and clays,” *Construction and Building Materials*, 11 [1] 41–46 (1997).
- 3 Sánchez de Rojas, Frías, Rivera, Escorihuela, and Marín, “Research about the pozzolanic activity of waste materials from calcined clay,” *Materiales de Construcción*, 51 [261] 45–52 (2001).
- 4 L. Turanli, F. Bektas, and P.J.M. Monteiro, “Use of ground clay brick as a pozzolanic material to reduce the alkali–silica reaction,” *Cement and Concrete Research*, 33 [10] 1539–1542 (2003).
- 5 Sánchez de Rojas, Marín, Rivera, and Frías, “Morphology and Properties in Blended Cements with Ceramic Wastes as a Pozzolanic Material,” *Journal of the American Ceramic Society*, 89 [12] 3701–3705 (2006).
- 6 Sánchez de Rojas, Marín, Frías, and Rivera, “Properties and Performances of Concrete Tiles Containing Waste Fired Clay Materials,” *Journal of the American Ceramic Society*, 90 [11] 3559–3565 (2007).
- 7 R.D. Toledo Filho, J.P. Gonçalves, B.B. Americano, and E.M.R. Fairbairn, “Potential for use of crushed waste calcined-clay brick as a supplementary cementitious material in Brazil,” *Cement and Concrete Research*, 37 [9] 1357–1365 (2007).
- 8 A.E. Lavat, M.A. Trezza, and M. Poggi, “Characterization of ceramic roof tile wastes as pozzolanic admixture,” *Waste Management*, 29 [5] 1666–1674 (2009).

- 9 L.A. Pereira-de-Oliveira, J.P. Castro-Gomes, and P.M.S. Santos, “The potential pozzolanic activity of glass and red-clay ceramic waste as cement mortars components,” *Construction and Building Materials*, 31 197–203 (2012).
- 10 Q. Liu, T. Tong, S. Liu, D. Yang, and Q. Yu, “Investigation of using hybrid recycled powder from demolished concrete solids and clay bricks as a pozzolanic supplement for cement,” *Construction and Building Materials*, 73 754–763 (2014).
- 11 Sánchez de Rojas, Frías, Rodríguez, and Rivera, “Durability of Blended Cement Pastes Containing Ceramic Waste as a Pozzolanic Addition,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 97 [5] 1543–1551 (2014).
- 12 G.C. Cordeiro, R.D. Toledo Filho, L.M. Tavares, and E.M.R. Fairbairn, “Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars,” *Cement and Concrete Composites*, 30 [5] 410–418 (2008).
- 13 E.Y. Nakanishi, M. Frías, S. Martínez-Ramírez, S.F. Santos, M.S. Rodrigues, O. Rodríguez, and H. Savastano Jr., “Characterization and properties of elephant grass ashes as supplementary cementing material in pozzolan/Ca(OH)₂ pastes,” *Construction and Building Materials*, 73 391–398 (2014).
- 14 F. Soria Santamaría, “Las puzolanas y el ahorro energético en los materiales de construcción,” *Materiales de Construcción*, 33 [190-191] 69–84 (1983).
- 15 Sánchez de Rojas, M.I., “Estudio de la relación estructura-actividad puzolánica de materiales silíceos españoles (origen: natural y artificial) y su utilización en conglomerantes hidráulicos”; Universidad Autónoma de Madrid, 1986.
- 16 Sánchez de Rojas, Luxán, Frías, and García, “The influence of different additions on portland cement hydration heat,” *Cement and Concrete Research*, 23 [1] 46–54 (1993).
- 17 B. Uzal and L. Turanli, “Studies on blended cements containing a high volume of natural pozzolans,” *Cement and Concrete Research*, 33 [11] 1777–1781 (2003).

- 18 A. Moropoulou, A. Bakolas, and E. Aggelakopoulou, "Evaluation of pozzolanic activity of natural and artificial pozzolans by thermal analysis," *Thermochimica Acta*, 420 [1–2] 135–140 (2004).
- 19 L. Turanlı, B. Uzal, and F. Bektas, "Effect of material characteristics on the properties of blended cements containing high volumes of natural pozzolans," *Cement and Concrete Research*, 34 [12] 2277–2282 (2004).
- 20 M.I.S. de Rojas, J. Rivera, M. Frías, and F. Marín, "Use of recycled copper slag for blended cements," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 83 [3] 209–217 (2008).
- 21 B. Ahmadi and M. Shekarchi, "Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material," *Cement and Concrete Composites*, 32 [2] 134–141 (2010).
- 22 B. Uzal and L. Turanlı, "Blended cements containing high volume of natural zeolites: Properties, hydration and paste microstructure," *Cement and Concrete Composites*, 34 [1] 101–109 (2012).
- 23 M. Frias, R.V. de la Villa, R. García, M.I. Sánchez de Rojas, and T.A. Balao, "Mineralogical Evolution of Kaolin-Based Drinking Water Treatment Waste for Use as Pozzolanic Material. The Effect of Activation Temperature," *J. Am. Ceram. Soc.*, 96 [10] 3188–3195 (2013).
- 24 Y. Kocak and S. Nas, "The effect of using fly ash on the strength and hydration characteristics of blended cements," *Construction and Building Materials*, 73 25–32 (2014).
- 25 E. Küçükyıldırım and B. Uzal, "Characteristics of calcined natural zeolites for use in high-performance pozzolan blended cements," *Construction and Building Materials*, 73 229–234 (2014).
- 26 Glasser, F.P. and Diamond y Roy, D.M., "Hydration reactions in cement pastes incorporating fly ash and other pozzolanic materials"; p. 171 in 1987.

- 27 AENOR, Métodos de ensayo de cementos. Análisis químico. Determinación del dióxido de silicio (SiO₂) reactivo en los cementos, en las puzolanas y en las cenizas volantes, (2012).
- 28 M. Frías, R.V. de la Villa, M.S. de Rojas, C. Medina, and A. Juan Valdés, “Scientific Aspects of Kaolinite Based Coal Mining Wastes in Pozzolan/Ca(OH)₂ System,” J. Am. Ceram. Soc., 95 [1] 386–391 (2012).
- 29 M.I.S. de Rojas and M. Frías, “The pozzolanic activity of different materials, its influence on the hydration heat in mortars,” Cement and Concrete Research, 26 [2] 203–213 (1996).
- 30 B. Pacewska, G. Blonkowski, and I. Wilińska, “Investigations of the influence of different fly ashes on cement hydration,” J Therm Anal Calorim, 86 [1] 179–186 (2006).
- 31 S. Martínez-Ramírez, M.T. Blanco-Varela, I. Ereña, and M. Gener, “Pozzolanic reactivity of zeolitic rocks from two different Cuban deposits: Characterization of reaction products,” Applied Clay Science, 32 [1–2] 40–52 (2006).
- 32 A. Tironi, M.A. Trezza, A.N. Scian, and E.F. Irassar, “Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays,” Cement and Concrete Composites, 37 319–327 (2013).
- 33 A. Chakchouk, B. Samet, and T. Mnif, “Study on the potential use of Tunisian clays as pozzolanic material,” Applied Clay Science, 33 [2] 79–88 (2006).
- 34 Soria, F., Estudio de materiales. IV.-Conglomerantes hidráulicos, Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento. 1980.
- 35 Rivera, J., “Hidratación de pastas de cemento con adiciones activas: Subproductos industriales y materiales de desecho”; Universidad Autónoma de Madrid, 2004.
- 36 V.S. Ramachandran, R.M. Paroli, J.J. Beaudoin, and A.H. Delgado, Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials. William Andrew, 2002.
- 37 Heaney, P.J., Silica. Physical behavior, geochemistry and materials applications. 1994.

- 38 S. Sánchez-Moral, J. García-Guinea, L.L. Luque, R. González-Martín, and P. López-Arce, “Cinética de carbonatación de morteros experimentales de cal de tipo romano,” *Materiales de Construcción*, 54 [275] 23–38 (2004).
- 39 Liptay, G. (ed.), *Atlas of thermoanalytical curves*. Heyden and Son, 1977.
- 40 S.N. Ghosh and S.K. Handoo, “Infrared and Raman spectral studies in cement and concrete (review),” *Cement and Concrete Research*, 10 [6] 771–782 (1980).
- 41 M.J. Varas, M. Alvarez de Buergo, and R. Fort, “Natural cement as the precursor of Portland cement: Methodology for its identification,” *Cement and Concrete Research*, 35 [11] 2055–2065 (2005).
- 42 R. Ylmén, U. Jäglid, B.-M. Steenari, and I. Panas, “Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques,” *Cement and Concrete Research*, 39 [5] 433–439 (2009).
- 43 *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*. 1998.
- 44 V.S. Ramachandran and J.J. Beaudoin, *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology: Principles, Techniques and Applications*. Elsevier, 2000.

Sección 3

SEGUIMIENTO DE LA REACCIÓN PUZOLÁNICA EN SISTEMAS RCD/Ca(OH)₂

Una vez llevada a cabo la caracterización completa de los residuos de construcción y demolición, tal y como ha sido descrita en la sección anterior del presente capítulo, se llevó a cabo una valoración de su actividad puzolánica en sistemas RCD/Ca(OH)₂, como condición imprescindible para ser utilizados como adiciones puzolánicas en la fabricación de futuros cementos comerciales.

Para ello, los criterios para su estudio se fundamentan en los siguientes aspectos:

- Evaluación de la actividad puzolánica mediante el método acelerado de disolución saturada de cal (DSC).
- Estudio de la cinética de reacción mediante el empleo de diferentes técnicas instrumentales.

1 Disolución saturada de cal

El seguimiento de la reacción con DSC, como método acelerado, posibilita el estudio de la actividad puzolánica (en forma de fijación de cal por parte de los residuos), de una manera sencilla y rápida, pudiéndose evaluar la

actividad a edades de ensayo de pocos días o incluso horas, en función de la propia reactividad del material estudiado.

La reactividad del material puzolánico va a depender de varios factores:

- Naturaleza y proporción de las fases activas
- Contenido en SiO_2 reactiva
- Tamaño de partícula
- Relación puzolana/cal de la mezcla
- Tiempo de curado
- Temperatura

Gracias a esta metodología empleada, es posible reducir el número de ensayos y tiempos para evaluar dicha propiedad.

La **Fig. 59** muestra los porcentajes de cal fijada por W1 y W2, con el tiempo de reacción hasta 1 año de reacción. En ella, se observa que ambos residuos W1 y W2, presentan una alta capacidad para fijar cal, alcanzando valores superiores al 80% y 95% para W1 y W2 respectivamente a 360 días de reacción, resultados similares a los encontrados, para otros residuos y subproductos industriales de diferente naturaleza en investigaciones previas¹⁻⁷.

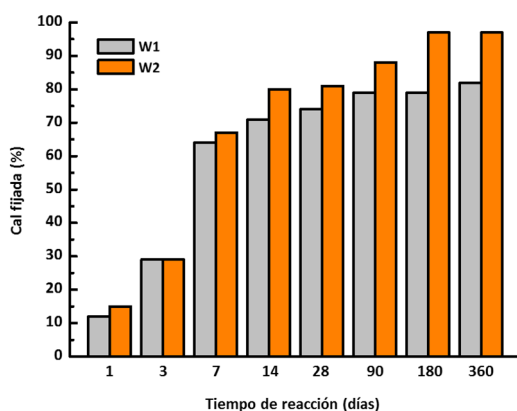


Fig. 59 Cal fijada (%) por los RCD (W1 y W2) en función del tiempo de reacción

El comportamiento puzolánico de estos RCD, es similar y comparable a otros residuos de la misma naturaleza cerámica, pero diferentes a los analizados en el presente trabajo de investigación, como es el caso los desechos de las fábricas de materiales cerámicos, materiales que han mostrado durante los últimos años sus buenas condiciones como adiciones activas en el cemento ⁸⁻¹³.

Las mayores diferencias existentes entre ambos residuos, se encuentran a partir de los 7 días, tiempo de reacción a partir del cual la composición química y mineralógica tienen mayor influencia en la cinética de reacción ¹⁴, y por tanto, queda reflejado como los mayores contenidos tanto de óxidos ácidos ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) como de sílice reactiva encontrados en W2 (expuestos en la sección 2 del presente capítulo) dan lugar a una mayor actividad puzolánica. Composiciones que se encuentran especificadas en la normativa, tanto para sílice reactiva ¹⁵ como en compuestos ácidos ¹⁶.

Mientras que para tiempos inferiores de reacción, no existen grandes diferencias en cuanto a la actividad puzolánica de ambos residuos, debido a que para edades tempranas, hay dos factores predominantes en la reacción puzolánica, los cuales son constantes en ambos residuos:

- En primer lugar, el efecto filler, que favorece la formación de productos de hidratación, debido a que las partículas de residuo, actúan en presencia del hidróxido cálcico, como centros de nucleación a partir de los cuales progresa la reacción puzolánica.
- En segundo lugar, el tamaño de las partículas, tiene una gran importancia, debido a su relación directa con la superficie específica, y por tanto, con la superficie de contacto accesible para la reacción con el Ca(OH)_2 .

Con la finalidad de estudiar la influencia que tendría el tamaño de partícula en la reactividad, y más concretamente en el caso del presente trabajo de investigación, en la fijación de cal, la evolución de la actividad puzolánica para W1 y W2 respectivamente a diferentes finuras y hasta los 7 primeros días de reacción se muestra en las **Fig. 60** y **Fig. 61**.

Tal y como se observa en dichas figuras, queda reflejado con el ajuste matemático de la cal fijada en función del tiempo, que esta es directamente proporcional al tiempo, indistintamente del residuo estudiado y del tamaño de partícula.

En ambos casos (W1 y W2), la actividad puzolánica aumenta a medida que el tamaño de partícula disminuye ^{12, 14, 17}, quedando evidenciada la influencia del tamaño de partícula tiene sobre la reactividad.

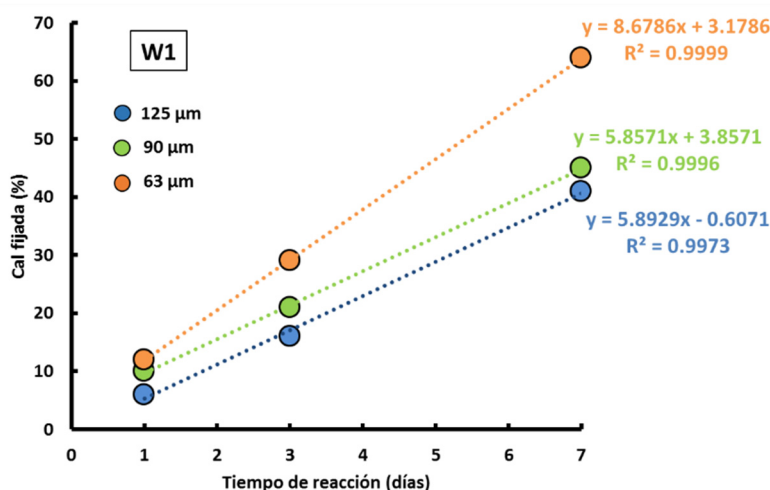


Fig. 60 Cal fijada (%) por W1 en función del tiempo de reacción para distintos tamaños de partícula

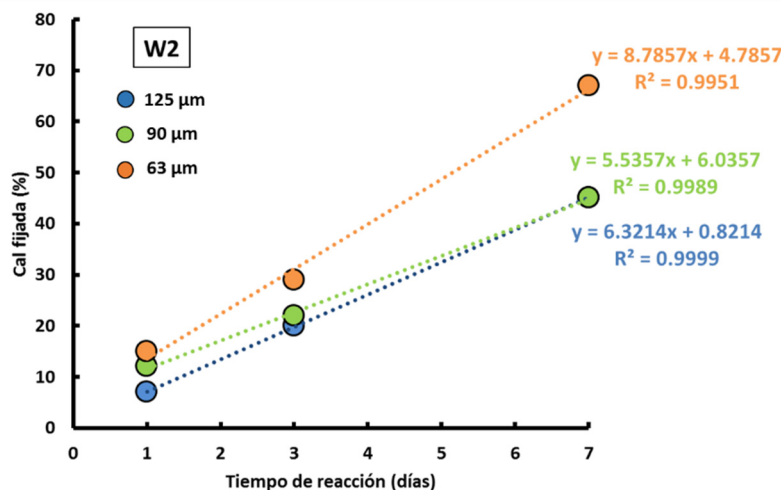


Fig. 61 Cal fijada (%) por W2 en función del tiempo de reacción para distintos tamaños de partícula

2 Estudio de la cinética de reacción

Los productos de reacción sólidos obtenidos tras la reacción entre la disolución saturada de cal y los residuos RCD, para las distintas edades de ensayo, son sometidos previamente a su caracterización a un secado en una estufa eléctrica a 60 °C durante 24 horas, tal y como se ha expuesto en el capítulo III de la presente Memoria. Una vez secos los residuos serán analizados mediante diferentes técnicas instrumentales (DRX, IR, ATD y SEM/EDX) utilizadas previamente en los residuos de partida, para analizar, la evolución de las fases hidratadas formadas, y a partir de aquí, su cinética de la reacción puzolánica, como paso previo a los sistemas de reacción más complejos (puzolana/cemento).

2.1 DRX

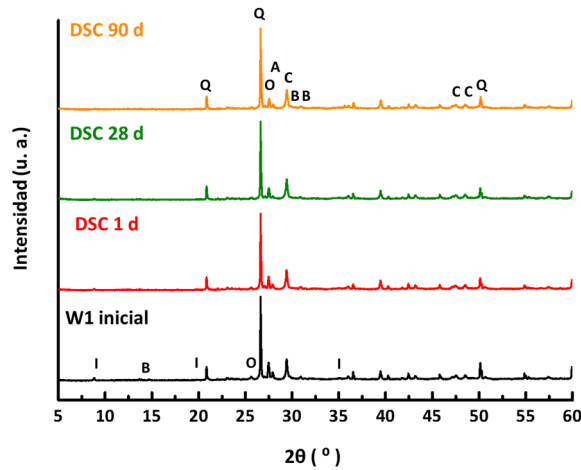


Fig. 62 Diagramas de difracción correspondientes a W1 y a los productos de la reacción puzolánica para distintos tiempos de curado

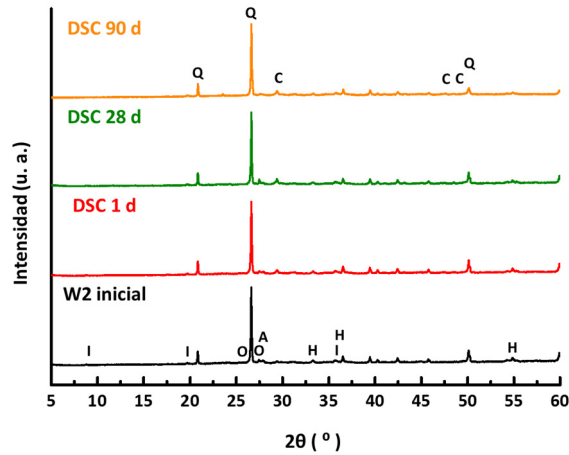


Fig. 63 Diagramas de difracción correspondientes a W2 y a los productos de la reacción puzolánica para distintos tiempos de curado

A la vista de los difractogramas mostrados en las Fig. 62 y Fig. 63, se puede observar, por un lado, una disminución de la intensidad de los máximos

correspondientes a compuestos como ortoclasa (O) , anortita (A) (**Fig. 64**) y la illita (I), llegando este último, a desaparecer en el sistema W2/cal a los 90 días de reacción, como se observa en la **Fig. 65**

Por otro lado, no hay disminución en la intensidad correspondiente al máximo del cuarzo (**Fig. 66**), forma muy cristalina y no reactiva con la cal en estas condiciones de ensayo.

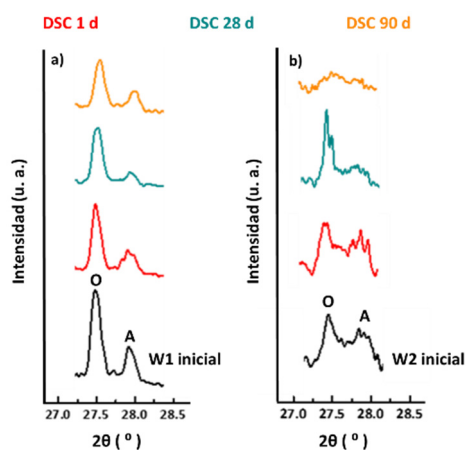


Fig. 64 Ampliación correspondiente al máximo de difracción más importante de la ortoclasa y la anortita para (a) W1 y (b) W2, para el residuo inicial y para los productos obtenidos tras la reacción puzolánica

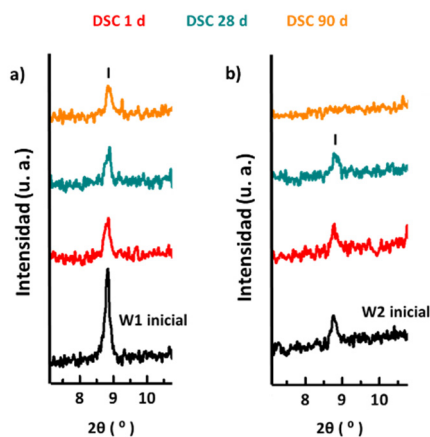


Fig. 65 Ampliación correspondiente al máximo de difracción más importante de la illita para (a) W1 y (b) W2, para el residuo inicial y para los productos obtenidos tras la reacción puzolánica

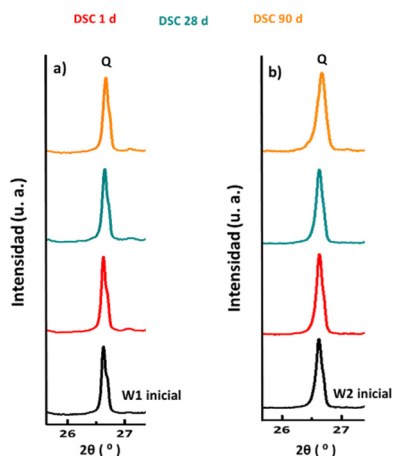


Fig. 66 Ampliación correspondiente al máximo de difracción más importante del cuarzo para (a) W1 y (b) W2, para el residuo inicial y para los productos obtenidos tras la reacción puzolánica

De esta manera, y a la vista de las figuras presentadas, no es posible identificar mineralógicamente las fases hidratadas de la reacción puzolánica, debido a la nula o poca cristalinidad de los geles C-S-H y fases de aluminatos cálcicos, será necesario el empleo de otras técnicas instrumentales complementarias para su identificación (ATD, SEM, FT-IR).

2.2 FT-IR

Con la finalidad de profundizar en la reacción puzolánica de ambos RCD, la cinética de reacción se aborda mediante espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier.

En las **Fig. 67** y **Fig. 68**, se muestran los espectros correspondientes a la reacción puzolánica entre W1 y W2 con la cal hasta 90 días de reacción en el intervalo $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

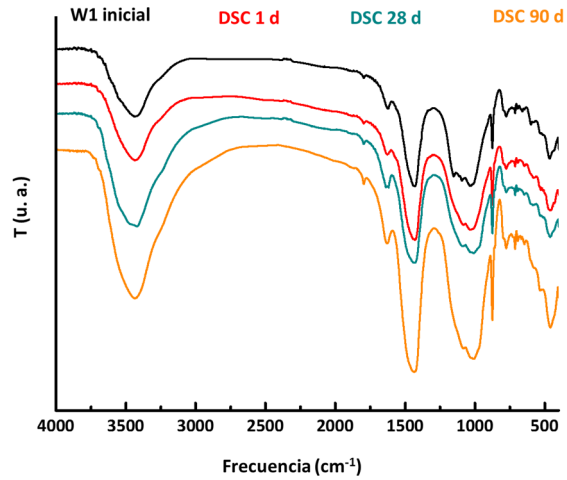


Fig. 67 Espectros de transmitancia para W1 y los productos obtenidos tras el ensayo de DSC

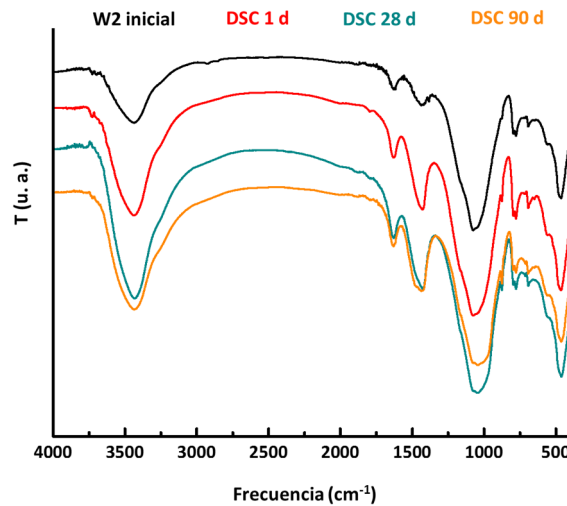


Fig. 68 Espectros de transmitancia para W2 y los productos obtenidos tras el ensayo de DSC

Para un mejor estudio de los espectros de IR, la **Fig. 69** muestra la región para frecuencias comprendidas entre 4000 y 2500 cm⁻¹, correspondientes a las evoluciones de los espectros FT-IR para ambos sistemas puzolánicos (a y b).

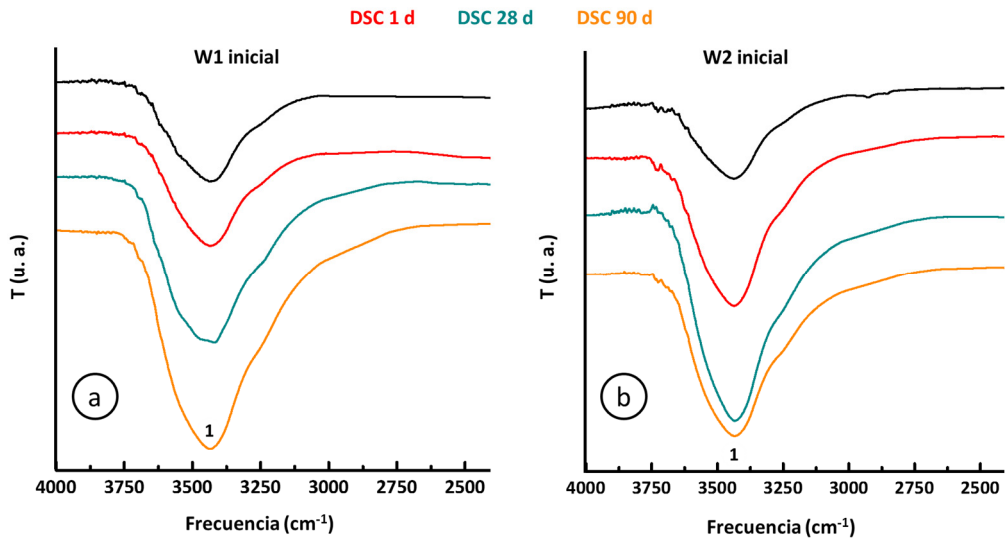


Fig. 69 Ampliación del espectro de transmitancia en la región comprendida entre 4000 y 2500 cm^{-1}

La banda observada en la Fig. 69, se asocia con la presencia de agua, tanto debida a la propia humedad de las muestras iniciales como el agua que forma parte de las fases hidratadas de reacción tales como geles C-S-H y/o aluminatos cálcicos.

206

En la Fig. 70, se muestra la región comprendida entre 2000 y 400 cm^{-1} .

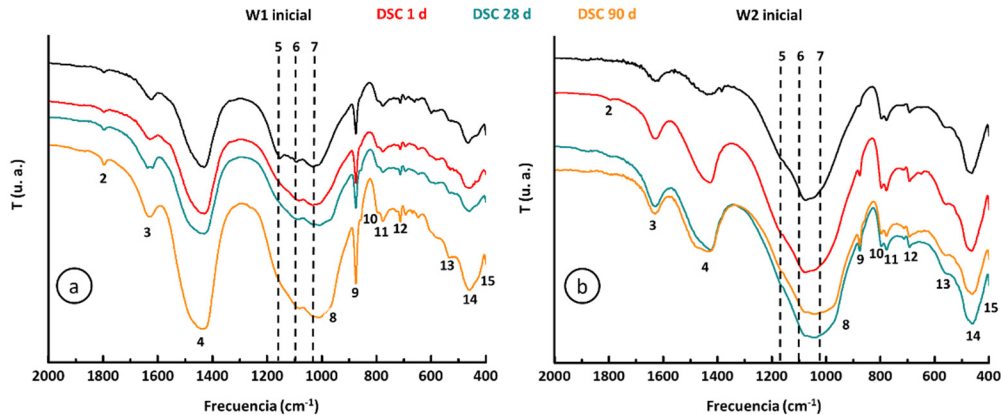


Fig. 70 Ampliación del espectro de transmitancia en la región comprendida entre 2000 y 400 cm^{-1}

La existencia de carbonato cálcico en todas las muestras, puede desprenderse de la presencia de bandas centradas aproximadamente a 1796, 1432, 875 y 713 cm⁻¹. Por un lado, el carbonato cálcico presente en W1 y en los productos de la reacción de este con la disolución saturada de cal, no hay grandes diferencias, y son debidos a la presencia de este compuesto en el residuo inicial principalmente; mientras que en la W2, se observa un incremento en las intensidades correspondientes a la calcita con respecto al residuo inicial W2, lo que puede estar asociado, a la carbonatación del hidróxido cálcico (cal) de la propia disolución saturada de cal.

Así mismo, el pico localizado en torno a 1630 cm⁻¹, junto con el correspondiente a mayor frecuencia (3430 cm⁻¹) (**Fig. 69**), se puede asociar a la presencia de agua, debida a la humedad y/o los grupos hidroxilo correspondientes al agua de hidratación de los compuestos presentes en las muestras, pudiendo ser indicativo de la formación de productos de hidratación debidos a la reacción puzolánica.

La banda que aparece a 1152 cm⁻¹ en el W1 inicial, asociada a los enlaces SO₄ de la basanita (el resto de las bandas están solapadas con los enlaces Si-O del cuarzo (1150 – 1000 cm⁻¹), desaparece durante la reacción puzolánica en el sistema W1/cal, para formar parte de las fases hidratadas.

De la misma manera, las bandas a frecuencias de 798 y 778 cm⁻¹, corresponden a vibraciones de los enlaces Si-O del cuarzo, las cuales permanecen invariables con el transcurso de la reacción. No ocurre lo mismo, para las bandas identificadas a 1093 y 1032 cm⁻¹ en los residuos iniciales (W1 y W2), debidas a tensiones producidas en los enlaces Si-O en coordinación tetraédrica (SiO₄) que forman el cuarzo, a medida que la reacción puzolánica transcurre, sufren un desplazamiento a menores frecuencias, debido a un cambio en la naturaleza de los compuestos formados como consecuencia de

un diferencia en los entornos de coordinación de estos tetraedros de silicio. Las frecuencias a las que dichos desplazamientos son observados, se corresponden con las vibraciones en los enlaces Si-O con coordinación tetraédrica que forman los geles C-S-H, pudiéndose confirmar la formación de este tipo de compuestos a medida que la reacción puzolánica transcurre, a partir de la sílice amorfa, y por tanto más reactiva, presente en el residuo inicial.

La aparición de un hombro a una frecuencia de 958 cm^{-1} y una banda centrada a 467 cm^{-1} apoyan esta formación de geles, siendo debidas a la vibración de dichos tetraedros de SiO_4 .

Se identifica además una banda situada a una frecuencia de 532 cm^{-1} , pudiendo ser atribuida a la presencia de geles C-S-H que incorporan Al a su estructura, dando lugar a geles de tipo C-A-S-H ^{5, 18, 19}.

La presencia de una banda a 423 cm^{-1} , es indicativa de la vibración de los enlaces Al-O en unidades AlO_6 , es decir, en coordinación octaédrica, pudiéndose asociarse a la presencia de aluminatos cálcicos hidratados, que fueron identificados por DRX por su baja cristalinidad ^{5, 20, 21}.

En las **Tabla XVI** y **Tabla XVII**, se recogen las bandas características principales identificadas para cada uno de los residuos RCD en la reacción puzolánica.

Tabla XVI Resumen de las bandas localizadas en los espectros de FTIR para W1 y sus productos de reacción puzolánica

Bandas	Frecuencia (cm ⁻¹)				Asignación
	W1	W1 DSC 1d	W1 DSC 28d	W1 DSC 90d	
1	3476.75	3435.84	3438.12	3439.41	v (O-H)
2	1797.22	1799.27	1797.76	1796.25	v (CO ₃ ²⁻)
3	1622.85	1627.27	1628.78	1631.80	δ (H-O-H)
4	1430.16	1434.16	1435.67	1437.19	v (CO ₃ ²⁻)
5	1152.13	-	-	-	v (S-O)
6	1093.01	1087.16	1094.70	1085.65	v (Si-O)
7	1032.67	1029.32	1008.71	1007.20	v (Si-O)
8	-	-	967.97	966.46	v (Si-O)
9	875.37	875.94	875.92	875.94	v (CO ₃ ²⁻)
10	798.342	798.99	797.49	797.49	v (Si-O)
11	776.84	776.37	777.88	776.37	v (Si-O)
12	713.07	714.51	713.00	713.00	v (CO ₃ ²⁻)
13	538.36	531.22	534.79	534.79	v (Si-O-Al)
14	464.70	465.57	464.07	461.05	v (Si-O)
15	421.40	426.35	423.33	424.84	v (Al-O)

Tabla XVII Resumen de las bandas localizadas en los espectros de FTIR para W2 y sus productos de reacción puzolánica

Bandas	Frecuencia (cm ⁻¹)				Asignación
	W2	W2 DSC 1d	W2 DSC 28d	W2 DSC 90d	
1	3446.55	3442.98	3439.41	3435.84	v (O-H)
2	-	-	-	-	-
3	1633.84	1632.05	1635.62	1635.62	δ (H-O-H)
4	1432.22	1430.44	1426.87	1432.22	v (CO ₃ ²⁻)
5	1164.60	1164.60	1166.38	1168.17	v (Si-O)
6	1080.84	1080.84	1080.84	1080.84	v (Si-O)
7	1042.39	1039.10	1040.20	1040.20	v (Si-O)
8	-	983.13	967.76	969.96	v (Si-O)
9	875.56	876.66	876.66	876.66	v (CO ₃ ²⁻)
10	797.63	797.63	797.63	797.63	v (Si-O)
11	777.87	778.97	777.87	778.97	v (Si-O)
12	694.45	694.45	694.45	694.45	v (CO ₃ ²⁻)
13	563.55	566.94	563.33	563.33	v (Si-O-Al)
14	466.99	466.99	466.99	466.99	v (Si-O)
15	420.60	420.60	420.60	420.60	v (Al-O)

2.3 Análisis termogravimétrico (TG/ATD)

Los análisis termogravimétricos (TG/ATD) mostrados en las **Fig. 71** y **Fig. 72**, revelan las pérdidas de peso y cambios térmicos experimentados por ambos residuos W1 y W2 con el tiempo de reacción puzolánica en el intervalo 25 – 1000 °C.

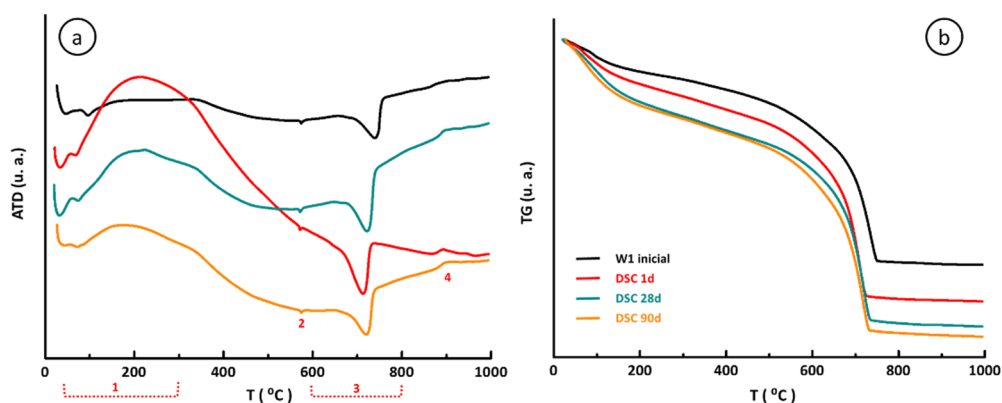


Fig. 71 (a) ATD y (b) TG correspondientes al residuo inicial (W1) y a los productos obtenidos tras la reacción puzolánica

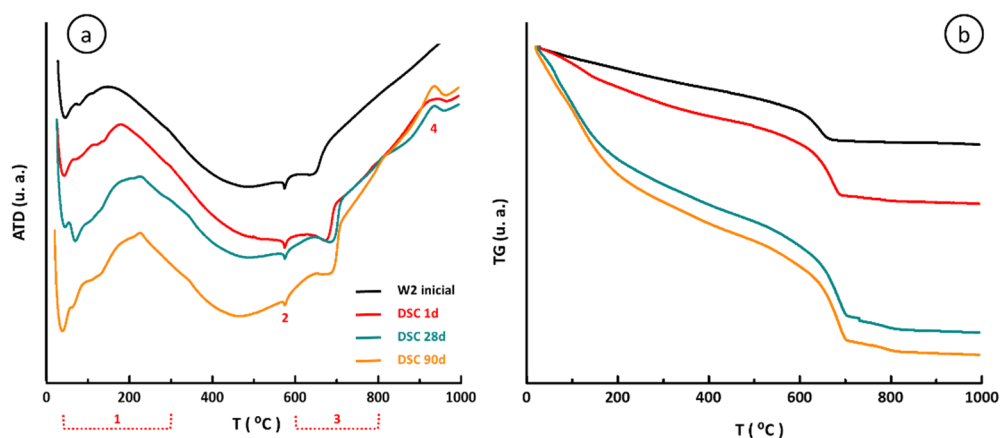


Fig. 72 ATD (a) y TG (b) correspondientes al residuo inicial (W2) y a los productos obtenidos tras la reacción puzolánica

A la vista de los diagramas de ATD, es posible diferenciar cuatro intervalos de temperatura:

- El primer intervalo, comprendido entre 25 y 300 °C, es la zona típica de deshidroxilación de las principales fases hidratadas de la reacción puzolánica ³.

En los primeros 150 °C, predomina la pérdida de agua adsorbida (banda localizada a 50 °C), la deshidratación de compuestos basados en azufre, que teniendo en cuenta lo visto anteriormente mediante DRX y FTIR, está relacionado con la presencia de basanita en las muestras, así como la presencia de illita (banda centrada en 100 °C), tal y como ha sido expuesto anteriormente en la sección 2 del presente capítulo.

Procesos endotérmicos en torno a 150 °C se corresponden con la presencia de geles C-S-H, y teniendo en cuenta la forma de esta banda hasta los 200°C, podría indicar la presencia de fases de aluminato cálcicos en las muestras ^{22–25}.

- El segundo intervalo, se corresponde con el pico endotérmico localizado a 575 °C que se asocia a la transformación de fase cristalográfica que tiene lugar cuando el α -SiO₂ se transforma en β -SiO₂, como fue igualmente explicado en la sección 2.
- En el tercer intervalo (600 – 800 °C), se observa una banda endotérmica en todas las muestras la cual es debida a la descarboxilación del carbonato cálcico. La presencia de esta fase mineralógica ha sido comentada previamente en la caracterización de los residuos W1 y W2 de partida (sección 2).
- Finalmente, un cuarto intervalo, corresponde a un pico exotérmico que aparece a medida que la reacción puzolánica transcurre entre 900 y 950 °C y que está asociado con la formación de nuevas fases

cristalinas de tipo espinela o mullita, donde la sílice se encuentra total o parcialmente segregada, tal y como ha sido reflejado por otros autores ^{5, 26–28, 22}.

La presencia de los procesos endotérmicos anteriormente descritos, van asociados a pérdidas de masa, como mostrada en las **Fig. 71** y **Fig. 72**.

En las **Tabla XVIII** y **Tabla XIX**, se exponen las pérdidas de masa correspondientes a los dos intervalos principales de las curvas TG/ATD, los cuales corresponden con la presencia de carbonato y fases hidratadas.

Tabla XVIII Pérdidas de masa en las curvas de TG (25 – 300 °C)

Pérdida de masa (%)				
	Inicial	DSC 1 día	DSC 28 días	DSC 90 días
W1	2.31	3.13	4.39	4.54
W2	0.85	1.70	3.50	3.94

Tabla XIX Pérdida de masa en las curvas de TG (600 – 800 °C)

Pérdida de masa (%)				
	Inicial	DSC 1 día	DSC 28 días	DSC 90 días
W1	6.49	6.794	7.125	7.344
W2	0.2226	0.932	1.536	1.564

La **Fig. 73**, muestra la evolución en el contenido en carbonato cálcico para cada una de las reacciones puzolánicas, la cual está relacionado directamente, con la pérdida de masa observada en el TG.

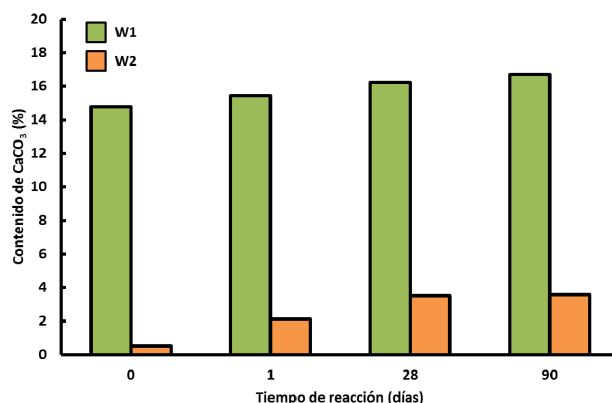


Fig. 73 Evolución en el contenido en CaCO₃ con el paso del tiempo, para el intervalo de temperaturas de 650-800 °C

De acuerdo con estos resultados, hay un leve incremento en el contenido de carbonato durante la reacción puzolánica con respecto a los residuos de partida. Este hecho estaría relacionado con la carbonatación de la propia disolución saturada de cal durante la manipulación, conservación y ensayos, por efecto del CO₂ ambiental ²⁵.

Por otro lado, y con la finalidad de evaluar únicamente las pérdidas de masa obtenidas para el periodo comprendido entre 25 y 300 °C, correspondientes a la formación de productos de hidratación formados durante la reacción puzolánica, y no a la propia composición mineralógica de los residuos iniciales, se llevó a cabo una corrección en la que se toma como valor cero, las pérdidas en dicho intervalo para los residuos de partida.

Los resultados correspondientes a las pérdidas de masa corregidas para dicho intervalo, se presentan en la **Fig. 74**, confirmándose de nuevo que la reacción puzolánica en el sistema W2/cal genera una mayor cantidad de fases hidratadas que la muestra W1 (**Fig. 59**).

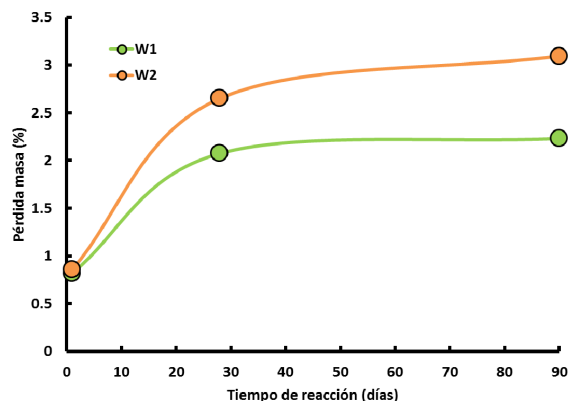


Fig. 74 Evolución en la pérdida de masa con el paso del tiempo, para el intervalo de temperaturas de 25 – 300 °C

2.4 SEM/EDX

A través de la morfología y microanálisis por SEM/EDX se puede corroborar o identificar fases hidratadas no observadas por las técnicas comentadas anteriormente. Para ello, se analizan los productos de reacción hasta los 90 días de curado.

En este sentido, técnicas como FT-IR y ATD, han mostrado indicios de la formación de diferentes productos de hidratación, como aluminatos cálcicos hidratados, geles C-S-H, y variantes en dichos geles, donde el aluminio es incorporado (geles tipo C-A-S-H), tipologías de geles, que diferentes autores han mostrado en investigaciones previas con otros tipos de puzolanas ^{29–31}.

En este sentido, la combinación de ambas técnicas (SEM/EDX) permite corroborar la existencia de aluminatos cálcicos hidratados formados a 1 y 90 días de reacción en el sistema W2/cal (Fig. 75 y Fig. 76 respectivamente). Capas hexagonales de C₄AH₁₃, donde una vez realizado el promedio de 10 análisis, se muestra tanto las composiciones químicas como las relaciones

$\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, CaO/SiO_2 y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (**Tabla XX**). Relaciones encontradas en la bibliografía por otros autores durante el seguimiento de la reacción puzolánica, en sistemas metacaolín/cal, para residuos procedentes de la industria papelera ⁵.

Tabla XX Composición química por EDX de los aluminatos cálcicos hidratados en los productos de la reacción puzolánica

Óxido	% peso	
	W2 DSC 1d	W2 DSC 90d
SiO_2	18.13	8.70
TiO_2	0.03	0.00
Al_2O_3	24.44	25.36
MgO	1.06	0.00
FeO	4.37	1.74
Na_2O	0.00	0.00
K_2O	1.44	0.07
CaO	41.32	63.82
SO_3	8.20	0.30
$\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1.62	2.52
CaO/SiO_2	2.28	7.33
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.71	0.34

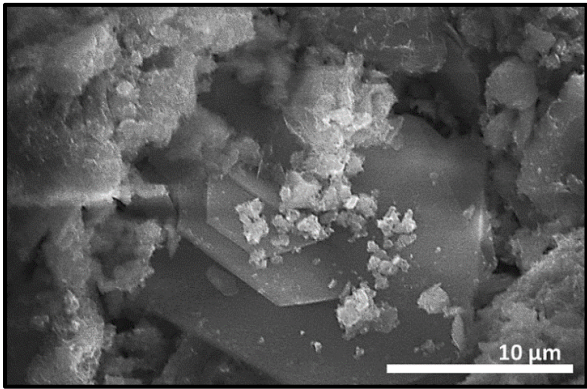


Fig. 75 Micrografía de placas de aluminato cálcico hidratado (C_4AH_{13}) observadas por SEM tras un tiempo de reacción de 1 día

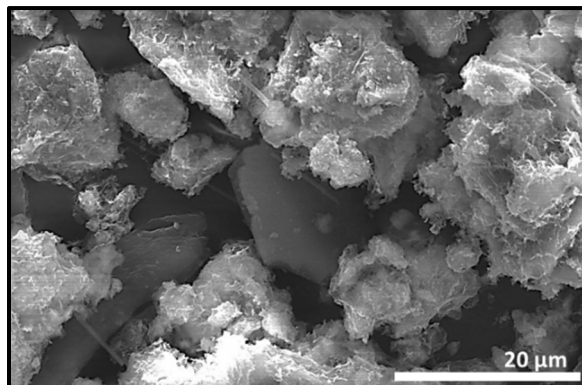


Fig. 76 Micrografía de placas de aluminato cálcico hidratado (C_4AH_{13}) observadas por SEM tras un tiempo de reacción de 90 días

En cuanto a la formación de geles de tipo C-S-H / C-A-S-H, se muestran en las **Fig. 77** a **Fig. 82**, tanto las micrografías SEM como los microanálisis por EDX, para W1 y W2, y su evolución con el tiempo de reacción a 1, 28 y 90 días.

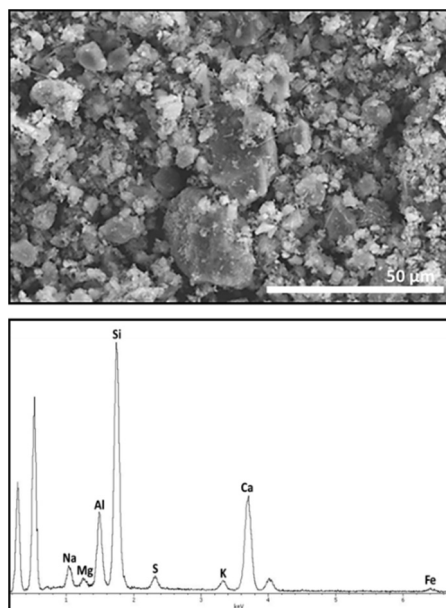


Fig. 77 (a) Micrografía de W1 tras 1 día de reacción y (b) análisis composicional por EDX de la superficie

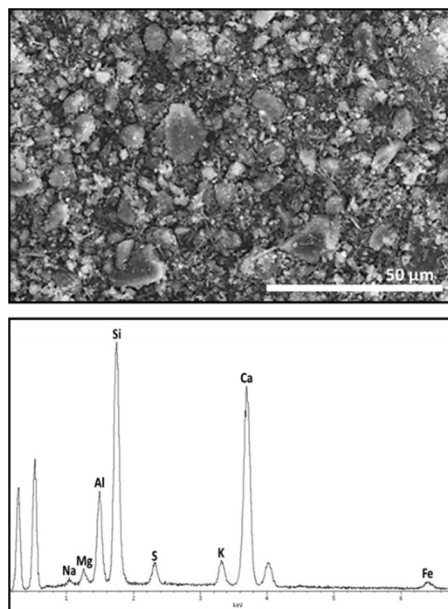


Fig. 78 (a) Micrografía de W1 tras 28 días de reacción y (b) análisis composicional por EDX de la superficie

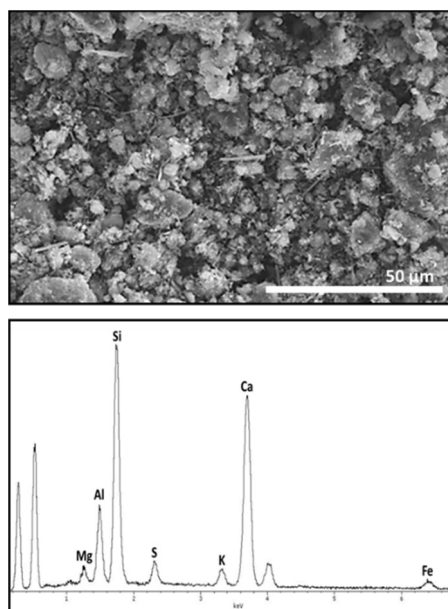


Fig. 79 (a) Micrografía de W1 tras 90 días de reacción y (b) análisis composicional por EDX de la superficie

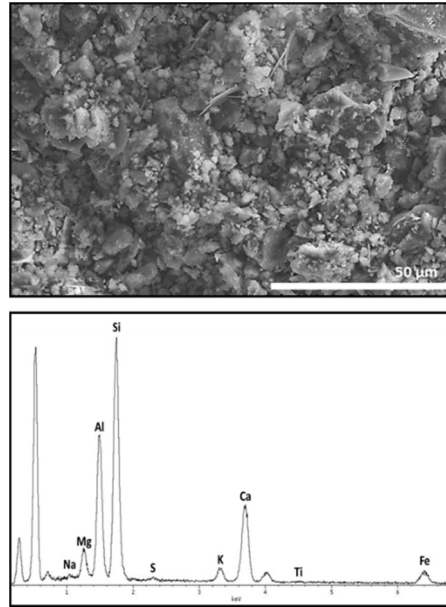


Fig. 80 (a) Micrografía de W2 tras 1 día de reacción y (b) análisis composicional por EDX de la superficie

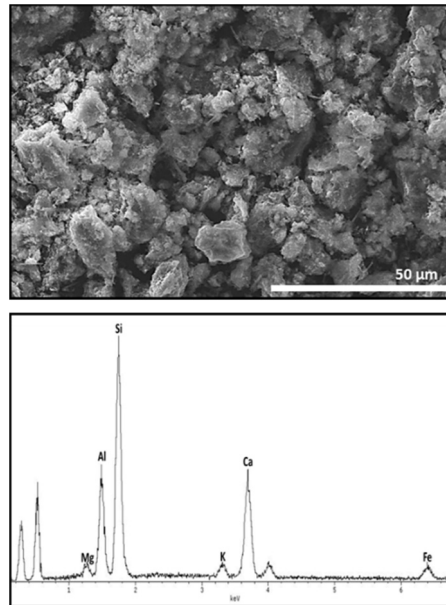


Fig. 81 (a) Micrografía de W2 tras 28 días de reacción y (b) análisis composicional por EDX de la superficie

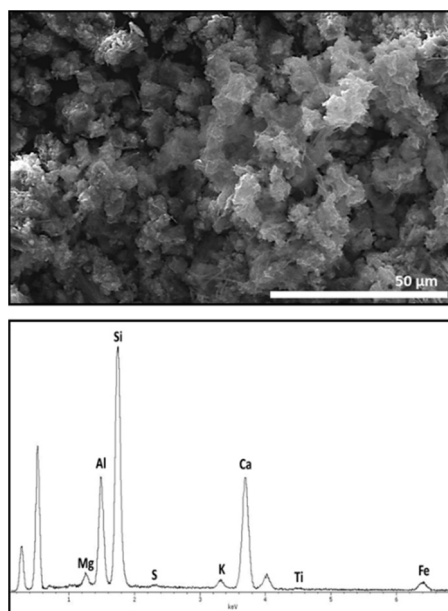


Fig. 82 (a) Micrografía de W2 tras 90 días de reacción y (b) análisis composicional por EDX de la superficie

Las relaciones CaO/SiO_2 y $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ correspondientes a cada uno de los productos de reacción, se muestran en las **Fig. 83** y **Fig. 84** respectivamente, donde es posible observar cómo estas relaciones evolucionan a medida que aumenta el tiempo de reacción.

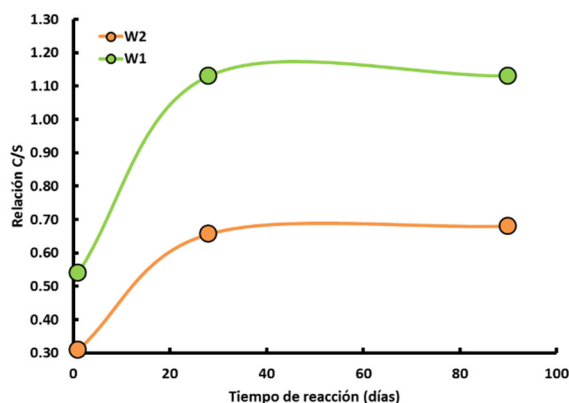


Fig. 83 Evolución de las relaciones C/S para los productos de reacción con el tiempo de reacción

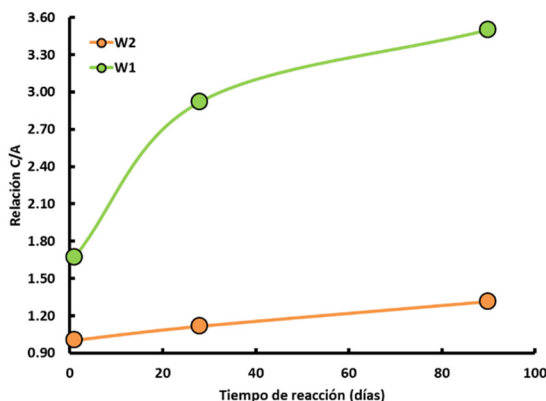


Fig. 84 Evolución de las relaciones C/A para los productos de reacción con el tiempo de reacción

A la vista de las representaciones, se puede concluir que: por un lado, el contenido de calcio se incrementa a medida que el tiempo de reacción pasa de 1 a 90 días, lo cual se refleja en relaciones CaO/SiO_2 y $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ superiores. Estos resultados, son los esperados a partir de los ensayos previos realizados de DSC. En ambos casos, los residuos son capaces de fijar cal, dando lugar a productos de hidratación.

Por otro lado, es importante destacar, que las mayores relaciones CaO/SiO_2 y $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, para los productos de reacción correspondientes a W1 con respecto a las de W2, no se deben a diferencias en la actividad puzolánica de los materiales, si no, a la composición inicial de estos, donde los contenidos en óxido de calcio y de aluminio son superiores e inferiores respectivamente tal y como ha sido mostrado en los análisis realizados mediante EDX en la sección 2 del presente capítulo. La unión de ambas variables provoca los incrementos observados ³².

3 Conclusiones parciales

- Los RCD seleccionados poseen una elevada actividad puzolánica. Los porcentajes de fijación de cal superan el 80 y 90 % a la edad de 90 días, para W1 y W2 respectivamente. Son actividades puzolánicas comparables a las que presentan otros residuos y/o sub-productos industriales.
- A primeras edades de reacción, la actividad puzolánica está influenciada por el efecto filler, acelerando la reacción debido a la creación de centros de nucleación y por el tamaño de partícula. Siendo comparables ambos efectos, por presentar W1 y W2 tamaños de partícula muy similares. Como consecuencia de este hecho, se obtienen actividades puzolánicas muy similares para ambos residuos hasta 7 días. Es a partir de esta edad de reacción cuando se obtienen mayores diferencias en la fijación de cal debidas a la influencia de los mayores contenidos en óxidos ácidos ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) y en sílice reactiva en W2.
- Del empleo de diferentes técnicas instrumentales (FT-IR, ATD y SEM/BSE), se desprendió la formación de fases hidratadas debidas a la reacción puzolánica que tiene lugar entre los residuos y el hidróxido cálcico (geles C-S-H/C-A-S-H y C_4AH_{13}).
- Las pérdidas de masa observadas en los diagramas ATD/TG debidas a la formación de fases hidratadas durante la reacción puzolánica, son mayores, cuanto mayor es la actividad puzolánica del residuo estudiado.
- Los microanálisis realizados mediante EDX, reflejaron la incorporación de aluminio en los geles C-S-H sustituyendo al silicio.

- También se observó la formación de aluminatos cálcicos hidratados en el sistema W2/cal, mientras que cuando la actividad puzolánica del residuo es inferior, no se observan estas fases hidratadas.

4 Bibliografía

- ¹ Sánchez de Rojas, M. I. and M. Frías, “The pozzolanic activity of different materials, its influence on the hydration heat in mortars,” *Cement and Concrete Research*, **26** [2] 203–213 (1996).
- ² Sánchez de Rojas, Frías, Rivera, Escorihuela, and Marín, “Research about the pozzolanic activity of waste materials from calcined clay,” *Materiales de Construcción*, **51** [261] 45–52 (2001).
- ³ M. Frías, E. Villar-Cociña, and E. Valencia-Morales, “Characterisation of sugar cane straw waste as pozzolanic material for construction: Calcining temperature and kinetic parameters,” *Waste Management*, **27** [4] 533–538 (2007).
- ⁴ M. Frías, E. Villar, and H. Savastano, “Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture,” *Cement and Concrete Composites*, **33** [4] 490–496 (2011).
- ⁵ O. Rodríguez Largo, R. Vigil de la Villa, R. García Jiménez, B. Nebreda Gómez, and M. Frías, “Lower Temperature Activation for Kaolinite-Based Clay Waste: Evaluation of Hydrated Phases During the Pozzolanic Reaction,” *Journal of the American Ceramic Society*, **94** [4] 1224–1229 (2011).
- ⁶ E.Y. Nakanishi, M. Frías, S. Martínez-Ramírez, S.F. Santos, M.S. Rodrigues, O. Rodríguez, and H. Savastano Jr., “Characterization and properties of elephant grass ashes as supplementary cementing material in pozzolan/Ca(OH)₂ pastes,” *Construction and Building Materials*, **73** 391–398 (2014).
- ⁷ N. Kabay, M.M. Tufekci, A.B. Kizilkanat, and D. Oktay, “Properties of concrete with pumice powder and fly ash as cement replacement materials,” *Construction and Building Materials*, **85** 1–8 (2015).

- ⁸ Sánchez de Rojas, Frías, and Rivera, “Studies about the heat of hydration developed in mortars with natural and by-product materials,” *Materiales de Construcción*, **50** [260] 39–48 (2000).
- ⁹ Sánchez de Rojas, Marín, Rivera, and Frías, “Morphology and Properties in Blended Cements with Ceramic Wastes as a Pozzolanic Material,” *Journal of the American Ceramic Society*, **89** [12] 3701–3705 (2006).
- ¹⁰ Sánchez de Rojas, Marín, Frías, and Rivera, “Properties and Performances of Concrete Tiles Containing Waste Fired Clay Materials,” *Journal of the American Ceramic Society*, **90** [11] 3559–3565 (2007).
- ¹¹ A.E. Lavat, M.A. Trezza, and M. Poggi, “Characterization of ceramic roof tile wastes as pozzolanic admixture,” *Waste Management*, **29** [5] 1666–1674 (2009).
- ¹² L.A. Pereira-de-Oliveira, J.P. Castro-Gomes, and P.M.S. Santos, “The potential pozzolanic activity of glass and red-clay ceramic waste as cement mortars components,” *Construction and Building Materials*, **31** 197–203 (2012).
- ¹³ Sánchez de Rojas, Frías, Rodríguez, and Rivera, “Durability of Blended Cement Pastes Containing Ceramic Waste as a Pozzolanic Addition,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **97** [5] 1543–1551 (2014).
- ¹⁴ A. Tironi, M.A. Trezza, A.N. Scian, and E.F. Irassar, “Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays,” *Cement and Concrete Composites*, **37** 319–327 (2013).
- ¹⁵ Asociación Española de Normalización y Certificación, *UNE EN 197-1. Cement Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements*, (2011).
- ¹⁶ ASTM International, *Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete*. 2012.
- ¹⁷ G.C. Cordeiro, R.D. Toledo Filho, L.M. Tavares, E. de M.R. Fairbairn, and S. Hempel, “Influence of particle size and specific surface area on the pozzolanic activity of residual rice husk ash,” *Cement and Concrete Composites*, **33** [5] 529–534 (2011).

- ¹⁸ Vázquez, T., “Contribución al estudio de las reacciones de hidratación del cemento portland por espectroscopía infrarroja,” *Materiales de Construcción*, **26** [163] (1976).
- ¹⁹ Nebreda, B., “Influencia de residuos papeleros en matrices cementantes”; Universidad Autónoma de Madrid, 2011.
- ²⁰ N.J. Saikia, P. Sengupta, P.K. Gogoi, and P.C. Borthakur, “Cementitious properties of metakaolin–normal Portland cement mixture in the presence of petroleum effluent treatment plant sludge,” *Cement and Concrete Research*, **32** [11] 1717–1724 (2002).
- ²¹ M. Frías, Vigil de la Villa, R., García, R., Sánchez de Rojas, M. I., and T.A. Balao, “Mineralogical Evolution of Kaolin-Based Drinking Water Treatment Waste for Use as Pozzolanic Material. The Effect of Activation Temperature,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **96** [10] 3188–3195 (2013).
- ²² M. Frías, O. Rodríguez Largo, R. García Jiménez, and I. Vegas, “Influence of Activation Temperature on Reaction Kinetics in Recycled Clay Waste–Calcium Hydroxide Systems,” *Journal of the American Ceramic Society*, **91** [12] 4044–4051 (2008).
- ²³ Frías and Cabrera, J., “The effect of temperature on the hydration rate and stability of the hydration phases of metakaolin–lime–water systems,” *Cement and Concrete Research*, **32** [1] 133–138 (2002).
- ²⁴ M.F. Rojas and M.I. Sánchez de Rojas, “The effect of high curing temperature on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement matrices at 60 °C,” *Cement and Concrete Research*, **33** [5] 643–649 (2003).
- ²⁵ M. Frías Rojas, “Study of hydrated phases present in a MK–lime system cured at 60 °C and 60 months of reaction,” *Cement and Concrete Research*, **36** [5] 827–831 (2006).
- ²⁶ R. Roy, D.M. Roy, and E.E. Francis, “New Data on Thermal Decomposition of Kaolinite and Halloysite,” *Journal of the American Ceramic Society*, **38** [6] 198–205 (1955).

- ²⁷ G.W. Brindley and M. Nakahira, “The KaoIinite-MuIIite Reaction Series: III, The High-Temperature Phases,” *Journal of the American Ceramic Society*, **42** [7] 319–324 (1959).
- ²⁸ G. Kakali, T. Perraki, S. Tsivilis, and E. Badogiannis, “Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity,” *Applied Clay Science*, **20** [1–2] 73–80 (2001).
- ²⁹ H F W Taylor, *Cement Chemistry*. Thomas Telford Ltd, 1997.
- ³⁰ García Lodeiro, I., “Compatibilidad de geles cementantes C-S-H y N-A-S-H. Estudios en muestras reales y en polvos sintéticos”; Universidad Autónoma de Madrid, 2008.
- ³¹ F. Pacheco-Torgal, S. Jalali, J. Labrincha, and V. M. John (eds.), *Eco-Efficient Concrete*. Woodhead Publishing, 2013.
- ³² I.G. Richardson and G.W. Groves, “The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened cement pastes,” *Cement and Concrete Research*, **23** [1] 131–138 (1993).

Sección 4

REALIZACIÓN DE MEZCLAS CON CEMENTO

Una vez caracterizados los residuos de partida, así como sus propiedades puzolánicas, se procede a evaluar el comportamiento de estos residuos de base cerámica cuando son incorporados como adición puzolánica en el cemento. Con el fin de estudiar esta influencia, se diseñaron nuevos cementos con diferentes proporciones de sustitución (10, 20 y 30% respectivamente). Los cementos fabricados con estos residuos se caracterizaron técnicamente según la metodología descrita en la normativa vigente.

1 Realización de mezclas con cemento

Para la preparación de los nuevos cementos diseñados, se seleccionó un cemento de referencia tipo I sin adiciones, designado como CEM I 42.5R, tal y como fue descrito en el capítulo de materiales de la presente Memoria.

Como ha sido descrito en la Sección 2 de la presente Memoria, en esta sección también se utilizan los residuos W1 y W2 en las proporciones mostradas en la **Tabla XXI**.

Tabla XXI Nuevos cementos diseñados

Contenido CEM I (%)	Contenido RCD (%)	Cemento
100	0	OPC
90	10 W1	W110
	10 W2	W210
80	20 W1	W120
	20 W2	W220
70	30 W1	W130
	30 W2	W230

Para obtener una buena homogenización de los cementos mezcla, se procedió de forma mecánica mediante una túrbula de alta velocidad (ver **Fig. 85**).

Los cementos mezcla así obtenidos (**Fig. 86**), fueron almacenados en recipientes con sellado hermético, con el fin de evitar la humedad y CO₂ ambiental que puedan alterar su composición mediante reacciones parciales de hidratación y/o carbonatación.



Fig. 85 Imagen de la túrbula empleada para la homogeneización de las mezclas con cemento

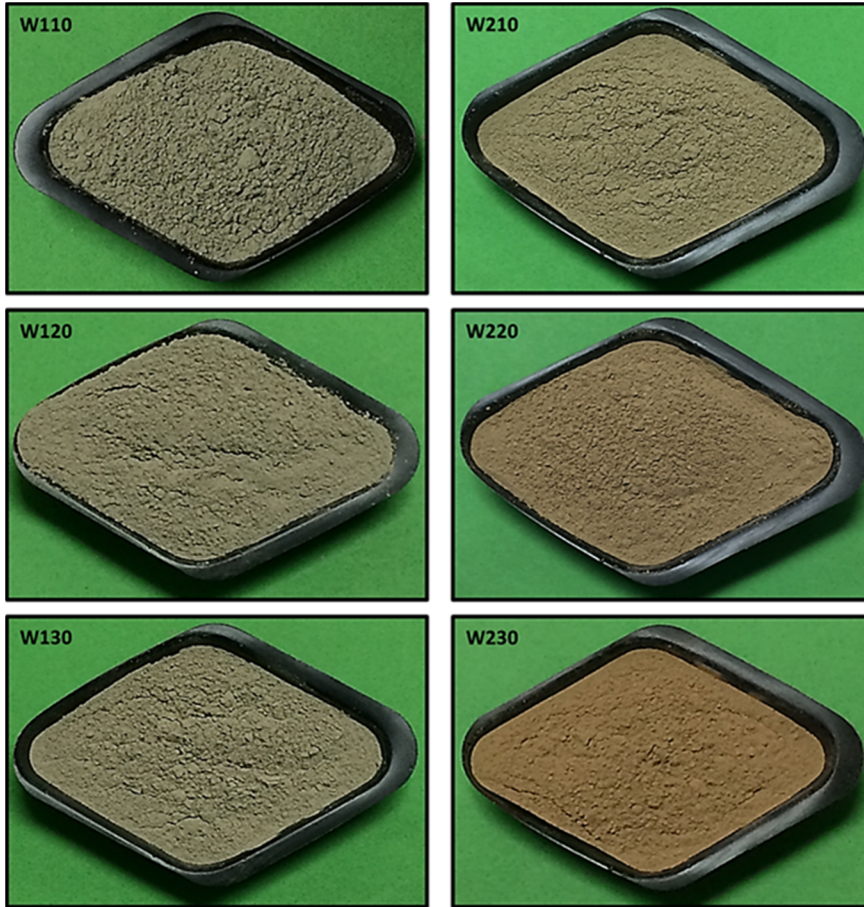


Fig. 86 Aspecto de los seis nuevos cementos diseñados

Sección 5

HIDRATACIÓN DE PASTAS DE CEMENTO

En la química del cemento, el término hidratación, abarca los cambios ocurridos cuando un cemento anhidro, se pone en contacto con agua, cambios que son más complejos que la simple transformación de las fases anhidras a las fases hidratadas ¹.

De forma análoga al estudio realizado en la sección 3 del presente capítulo, (sistema RCD/Ca(OH)₂), en la presente sección en la presente sección se analiza su influencia en el sistema RCD/cemento. De esta forma, es posible realizar un seguimiento y valoración de los procesos de hidratación de los cementos que llevan incorporado los residuos W1 y W2 caracterizados anteriormente, en comparación con el cemento control (OPC).

Para este caso concreto se ha seleccionado solo el 30% de sustitución (W130 y W230) para observar con más detalle sus diferencias con respecto al OPC.

1 Seguimiento de la hidratación de pastas de cemento por DRX

El seguimiento de la reacción de hidratación de los cementos mezcla, se evaluó para edades de curado de 1, 3, 7, 14, 28 y 90 días. En las **Fig. 87** a **Fig. 89**, se muestran los difractogramas correspondientes a OPC, W130 y W230 respectivamente.

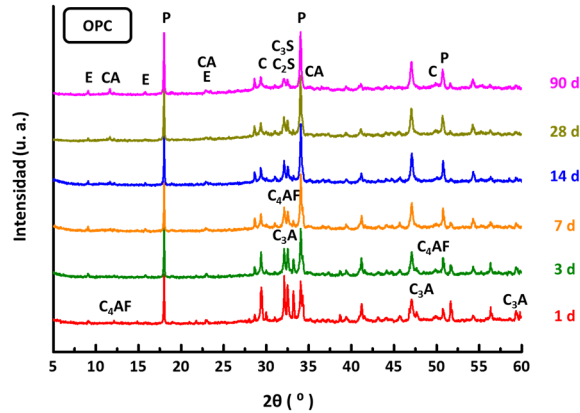


Fig. 87 Difractogramas de OPC hasta 90 días

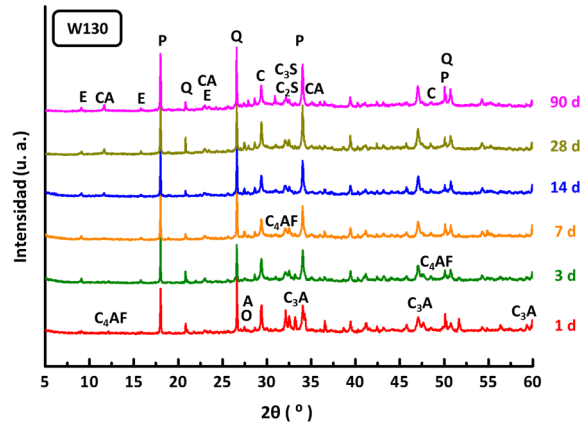


Fig. 88 Difractogramas de W130 hasta 90 días

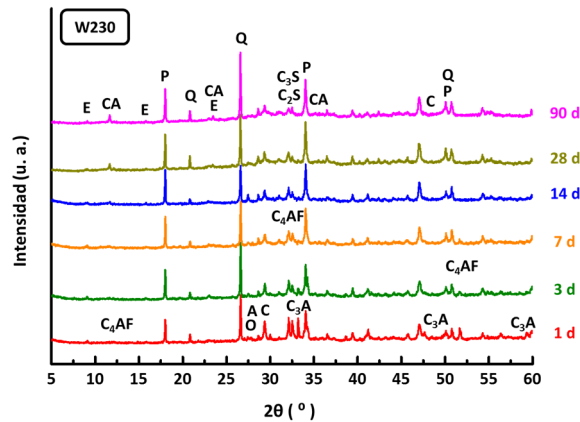


Fig. 89 Difractogramas de W230 hasta 90 días

Entre los compuestos mineralógicos encontrados en los tres casos se encuentran por un lado, los procedentes del cemento anhidro tales como el silicato tricálcico (C_3S), silicato bicálcico (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A), la fase ferrítica (C_4AF), y calcita (C). Y por otro lado, componentes mineralógicos presentes en los residuos iniciales, como: cuarzo (Q), y feldespatos tales como anortita (A) y ortoclase (O) y, finalmente los productos formados a partir de la hidratación del cemento anhidro: portlandita (P), carboaluminatos (CA) y etringita (E).

Las fases formadas a partir de la hidratación fundamentalmente del C_3S y C_2S , son los silicatos cálcicos hidratados (geles C-S-H), pero por su naturaleza amorfa, no es posible su identificación por DRX.

Se hace necesaria, la unión de diferentes técnicas instrumentales para una mejor y completa caracterización de dichos productos formados.

Un aspecto diferenciador entre las pastas OPC y pastas W130 y W230, es la presencia de cuarzo, procedente del 30% de RCD incorporado.

En la **Fig. 90**, se muestran los diagramas de difracción de las pastas de cemento a 90 días de curado, a modo de ejemplo, para el intervalo 2θ comprendido entre 26° y 27° . En dicho intervalo, se encuentra localizado el máximo de difracción más intenso del cuarzo.

Es posible observar como la incorporación de los residuos de construcción y demolición, queda claramente reflejada por la presencia del cuarzo en las pastas amasadas con W130 y W230 ².

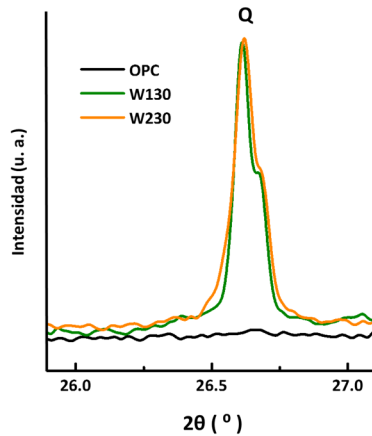


Fig. 90 Máximo de difracción correspondiente al cuarzo en las pastas de cemento tras 90 días de curado

Para estudiar la cinética de reacción de las pastas de cemento seleccionadas mediante la aplicación de la técnica de DRX, se han tenido en cuenta los siguientes aspectos:

- El seguimiento de la cinética de reacción se llevó a cabo mediante la identificación y evolución de los compuestos mineralógicos con el tiempo de reacción.

El presente trabajo de investigación, se centró en:

- Desaparición de los silicatos y aluminatos cálcicos y fase ferrítica, presentes en el cemento anhidro.
- Formación de productos hidratados y su evolución, principalmente en la portlandita por su alta cristalinidad.

1.1 Evolución de las fases anhidras del cemento

La evolución de los silicatos (C_3S y C_2S) y aluminatos cálcicos (C_3A) así como de la fase ferrítica (C_4AF), se puede seguir mediante DRX.

Las Fig. 91 a Fig. 93 muestran las evoluciones de las fases anhidras con el incremento del tiempo de reacción a través de los máximos de difracción más característicos.

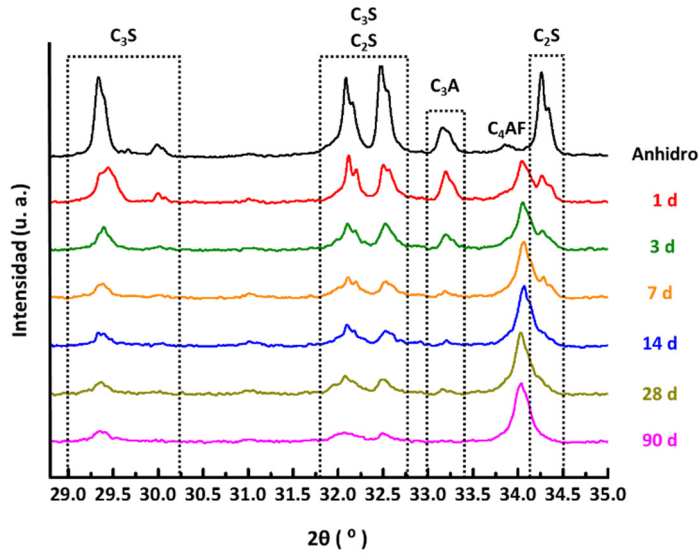


Fig. 91 Evolución de las fases anhidras en el OPC hasta 90 días de reacción

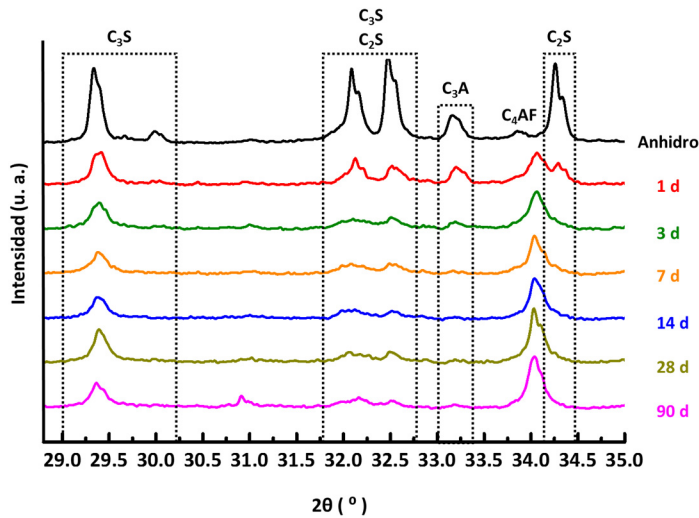


Fig. 92 Evolución de las fases anhidras en el W130 hasta 90 días de reacción

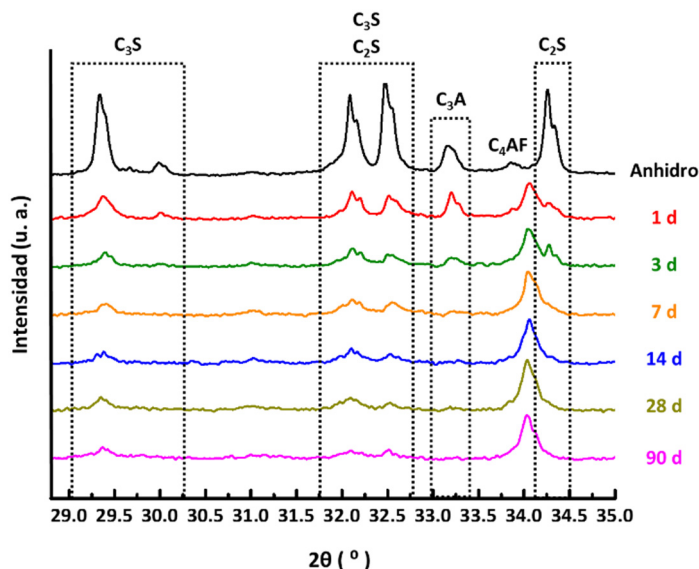


Fig. 93 Evolución de las fases anhidras en el W230 hasta 90 días de reacción

A la vista de las figuras, es posible observar como en W130 y W230, el C_3A desaparece completamente a los 7 días de reacción, mientras que en OPC no llega a desaparecer completamente hasta los 90 días, no apreciándose diferencias en la reacción de esta fase anhidra en W130 y W230.

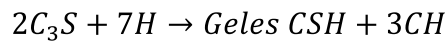
Para las tres pastas de cemento, el máximo correspondiente al C_4AF , desaparece tras 1 día de reacción.

En relación a los silicatos cálcicos (C_3S y C_2S), la mayor disminución en la densidad de sus máximos de difracción tiene lugar durante las primeras 24 horas de hidratación. W230, presenta cinéticas de reacción superiores a las presentadas por W130 y OPC, tal y como puede relacionarse con la intensidad de sus máximos de difracción de menor intensidad que los correspondientes a las otras dos pastas de cemento.

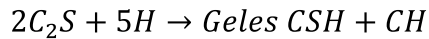
1.2 Evolución de la portlandita a lo largo de la hidratación de las pastas de cemento

El contenido y la evolución de la portlandita con el paso del tiempo de curado en las pastas de cemento es uno de los aspectos más representativos de la cinética de reacción estudiada mediante DRX. Esta facilidad para su evaluación, radica en la alta cristalinidad que presenta esta fase hidratada.

La formación de portlandita a partir de los silicatos cálcicos hidratados, se expone en las ecuaciones **(o)** y **(p)**:



(o) Productos de reacción formados a partir de la hidratación de la alita



(p) Productos de reacción formados a partir de la hidratación de la belita

En las **Fig. 94** a **Fig. 96**, se muestra la evolución de dicho máximo de difracción a lo largo del tiempo de reacción para OPC, W130 y W230 respectivamente.

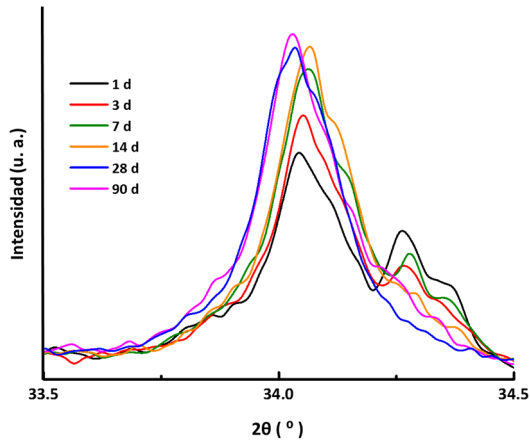


Fig. 94 Evolución del máximo de difracción más importante de la portlandita en OPC hasta 90 días

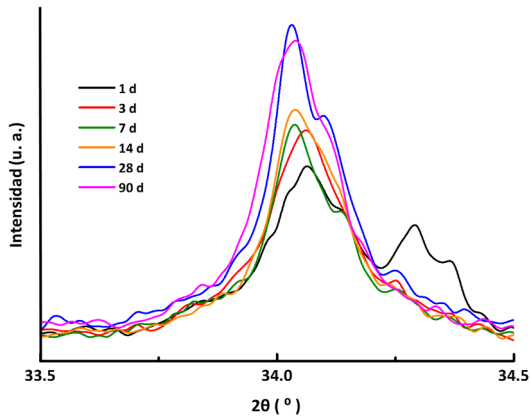


Fig. 95 Evolución del máximo de difracción más importante de la portlandita en W130 hasta 90 días

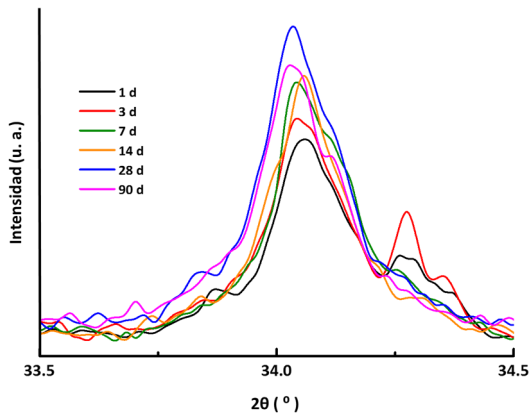


Fig. 96 Evolución del máximo de difracción más importante de la portlandita en W230 hasta 90 días

En general, se observa que el contenido de portlandita se incrementa con el paso del tiempo, para todos los cementos estudiados.

A su vez, un estudio comparativo de los tres cementos a 28 días (**Fig. 97**), por presentar el máximo contenido de portlandita en los cementos mezcla (W130 y W230), se observa que el cemento W230 presenta menor intensidad en el máximo de difracción que los cementos W130 y OPC.

Este hecho, está directamente relacionado, con la actividad puzolánica del material RCD ³, como ha sido expuesto en la presente Memoria donde el residuo W2 fijaba más porcentaje de cal que el residuo W1.

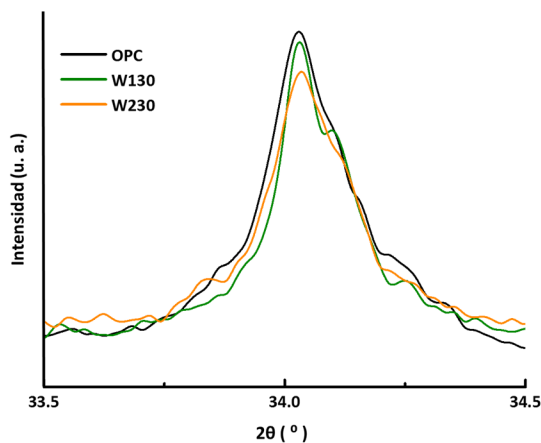


Fig. 97 Comparativa de la intensidad del máximo más intenso de la portlandita en OPC, W130 y W230 a 28 días de hidratación

La adición de RCD como adición puzolánica se ve influenciada por dos efectos principalmente que coexisten ¹:

- El efecto filler ⁴⁻⁶, adiciones, con tamaños de partícula inferiores al cemento de referencia, actúan como centros de nucleación, favoreciendo y acelerando las reacciones de hidratación.

- El efecto que la actividad puzolánica ^{2, 7-10} ejerce. Las adiciones puzolánicas, reaccionan con la portlandita formada durante la hidratación del cemento, dando lugar a productos de hidratación ³, y reduciendo por consiguiente el contenido en portlandita.

2 Seguimiento de la hidratación de pastas de cemento por ATD/TG

En las **Fig. 98** a **Fig. 100**, se muestran tanto los ATD como los TG correspondientes a OPC, W130 y W230 respectivamente, para tiempos de hidratación de 1, 3, 7, 28 y 90 días.

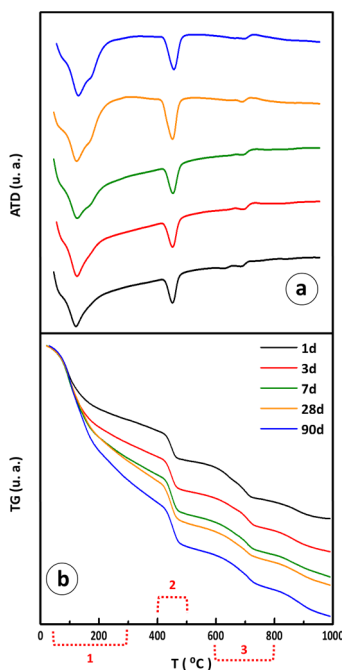


Fig. 98 (a) ATD y (b) TG correspondientes a OPC para tiempos de hidratación de 1, 3, 7, 28 y 90 días

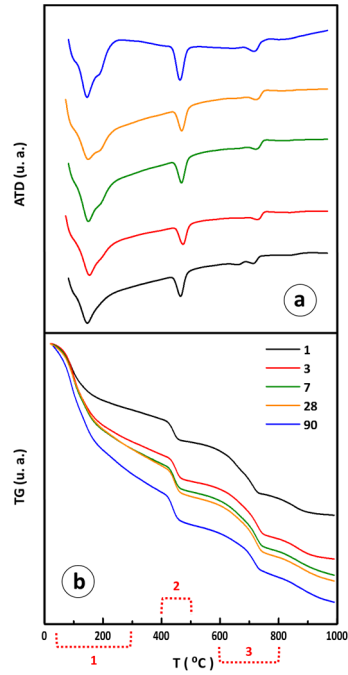


Fig. 99 (a) ATD y (b) TG correspondientes a W130 para tiempos de hidratación de 1, 3, 7, 28 y 90 días

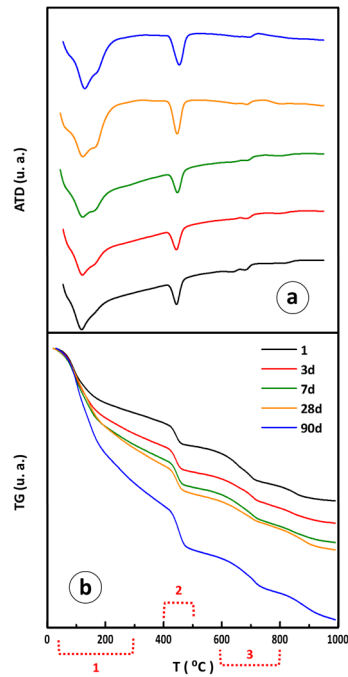


Fig. 100 (a) ATD y (b) TG correspondientes a W230 para tiempo de hidratación de 1, 3, 7, 28 y 90 días

A la vista de las figuras, se extraen tres intervalos de temperatura más representativos, objeto de un estudio más detallado.

- Evolución de los productos de hidratación formados (50 – 300 °C)
- Evolución del contenido de portlandita en las pastas (400 – 500 °C)
- Presencia de calcita en las pastas (600 – 800 °C)

2.1 Evolución de los productos de hidratación formados

Para el estudio y evolución de los distintos productos de hidratación en las pastas hasta 90 días, se considera el intervalo de temperaturas comprendido entre 50 y 300 °C (región 1), intervalo en el cual tiene lugar la deshidratación de la mayoría de los fases formadas tras la hidratación de las pastas de cemento.

En esta región, las curvas de ATD para todas las muestras, presentan una banda endotérmica ancha, donde se solapan los picos debidos a las descomposiciones de los diferentes hidratos.

Además de los geles C-S-H, no detectados mediante el empleo de DRX por su naturaleza amorfa, es previsible la presencia de etringita y carboaluminatos cálcicos hidratados.

La **Fig. 101**, se muestra la evolución de esta banda en dicho intervalo de temperatura en los ATD correspondientes al OPC, W130 y W230.

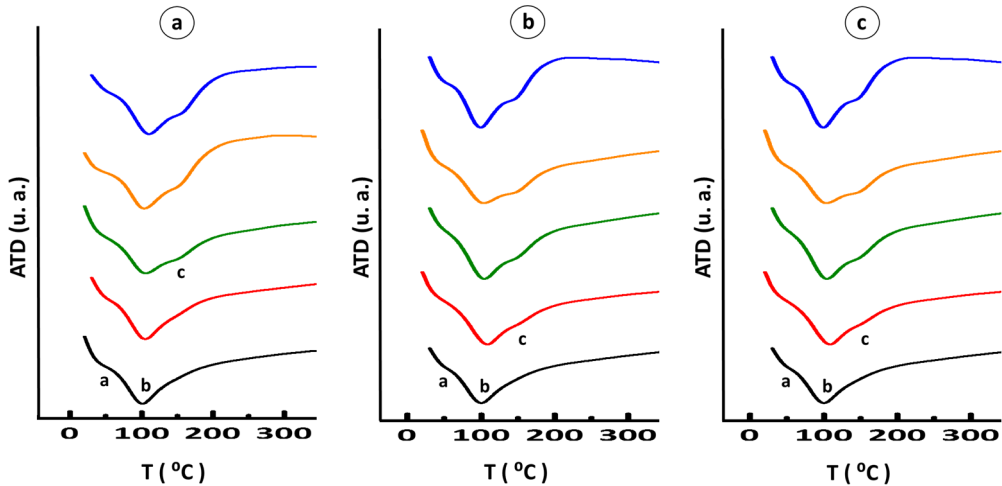


Fig. 101 Evolución de los ATD correspondientes al OPC (a), W130 (b) y W230 (c) con el paso del tiempo de hidratación (50-300 °C)

Dentro de la banda endotérmica centrada entre 50 y 300 °C, se encuentra la pérdida de agua debida a la evaporación de la humedad adsorbida por las pastas elaboradas, reflejada por un hombro centrado en el intervalo entre 50 y 80 °C (pico a) ¹¹⁻¹³.

La banda endotérmica principal localizada en torno a 100 – 105 °C (pico b), se relaciona con la deshidroxilación de diferentes productos de hidratación formados: geles C-S-H, etringita y yeso (regulador de fraguado), quedando solapados en una única banda, que imposibilita un reconocimiento preciso del contenido de cada uno de estos compuestos.

Para temperaturas en torno a 150 °C, se observa una banda de menor intensidad (c) a partir de 3 días para el W130 y W230 y a 7 días en el OPC. dicho hombro se relaciona con la posible presencia de aluminatos cálcicos hidratados y/o carboaluminatos, estos últimos identificados mediante DRX ¹⁴⁻¹⁶. Dicho pico, experimenta un incremento en la intensidad a medida que aumenta el tiempo de curado.

El contenido de productos de hidratación (expresado como pérdida de agua), obtenidos a través del TG para el intervalo de temperaturas estudiado, se muestra en la **Tabla XXII** y se representa en la **Fig. 102** para los tres cementos seleccionados.

Tabla XXII Contenido de productos de hidratación (%) en el intervalo 100 y 300 °C frente al tiempo de curado

Contenido productos hidratación (%)			
Edad Curado (días)	OPC	W130	W230
1	4.331	3.765	3.835
3	6.267	6.63	5.613
7	7.664	6.961	6.47
28	8.205	7.332	7.781
90	10.15	8.108	8.38

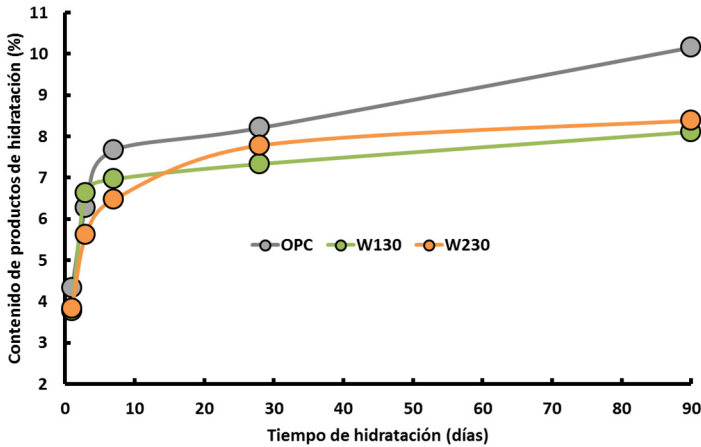


Fig. 102 Evolución del contenido de productos de hidratación para OPC, W130 y W230 en el intervalo 100 y 300 °C frente al tiempo de curado

A la vista de los resultados expuestos en la **Tabla XXII** y **Fig. 102**, se observa un aumento de las pérdidas con el tiempo de hidratación, lo que es indicativo de una mayor formación de fases hidratadas, pero que debido al solapamiento de las bandas no se puede asociar a ninguna fase individualmente, y por otra parte también estará asociado el número de moléculas de agua en la estructura de las diferentes fases: geles C-S-H, etringita, carboaluminatos y aluminatos cálcicos hidratados.

2.2 Evolución del contenido de portlandita en las pastas

El contenido de portlandita y su evolución en las pastas de cemento estudiadas a medida que transcurre el tiempo de hidratación, es fácilmente observable mediante el pico endotérmico encontrado entre 400 y 500 °C (región 2 de las **Fig. 98** a **Fig. 100**).

En la **Fig. 103**, se muestra la evolución del contenido de portlandita (obtenido a partir de la pérdida de agua) en las tres pastas de cemento a medida que aumenta el tiempo de hidratación.

A la vista de los resultados de la figura, dos consecuencias de la incorporación de RCD en los cementos son extraídas:

- Por un lado, el contenido en portlandita en el OPC, aumenta a medida que lo hace el tiempo de hidratación hasta los 90 días; mientras que para W130 y W230, el contenido, es máximo a 28 días, reduciéndose ligeramente a 90 días.

Este comportamiento encontrado estaría relacionado con una actividad puzolánica de los residuos muy elevada a partir de 28 días.

- Por otro lado, los menores contenidos de portlandita en las pastas W130 y W230 están directamente relacionados con la actividad puzolánica de los RCD y su naturaleza. La mayor actividad de W230 produce un mayor consumo de portlandita.

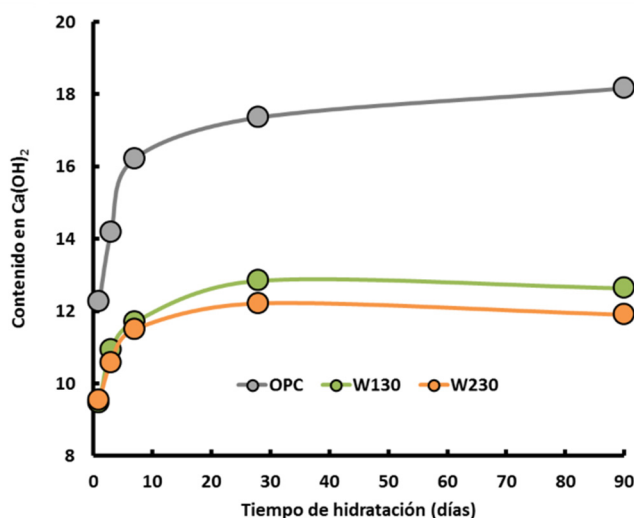


Fig. 103 Evolución del contenido de portlandita con el paso del tiempo de hidratación para OPC, W130 y W230 en el intervalo 400 – 500 °C

Los resultados obtenidos por ATD/TG corroboran los resultados previos procedentes de la difracción de rayos X.

En la región 3 (650 – 800 °C) (**Fig. 98** a **Fig. 100**), se localiza la banda correspondiente a la descarboxilación de los carbonatos, localizada en torno a 700 °C. Es posible encontrar a edades tempranas (1 día) en los tres cementos, la existencia de un segundo pico localizado entre 645 y 660 °C, y que se asocia a un carbonato de menor cristalinidad y/o diferente morfología, generado durante la fabricación, curado y manipulación de las probetas, respecto a la calcita inicial presente tanto en el cemento anhidro como en los RCD ^{17–21}.

3 Seguimiento de hidratación de pastas de cemento por FT-IR

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, en la presente sección, fue empleada para corroborar las diferencias existentes en cuanto a la formación de portlandita en las pastas amasadas con los tres tipos de cemento.

Cuando el cemento anhidro se hidrata, aparece una banda centrada en torno a 3643 cm^{-1} debida a la vibración de los grupos OH^- de la portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)²², que tal y como se ha visto en apartados anteriores, se forma a partir de la hidratación principalmente del silicato tricálcico (C_3S), y en menor medida del bicálcico (C_2S).

A medida que transcurre la reacción de hidratación, esta banda se hace más intensa²²⁻²⁵. Partiendo de dichas investigaciones y de los resultados arrojados en la presente Memoria con otras técnicas instrumentales empleadas (DRX y ATD), se evaluó la influencia que la incorporación de RCD ejerce en la formación de portlandita.

En la **Fig. 104**, se muestra el intervalo de frecuencias comprendido entre 4000 y 3000 cm^{-1} , zona del espectro, donde está localizada la banda característica de la portlandita, para los diferentes cementos a 28 días.

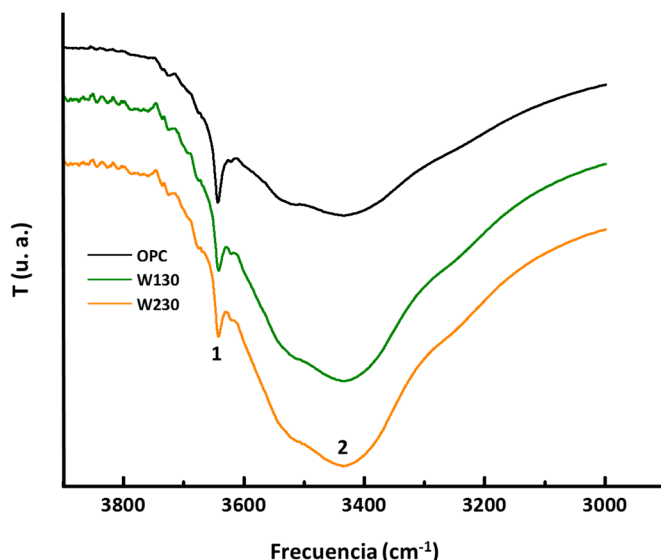


Fig. 104 Espectros de FT-IR para OPC, W130 y W230 a 28 días de hidratación

A la vista de la **Fig. 104**, es posible encontrar diferencias en la banda 1, correspondiente a la portlandita. Dicha banda, presenta mayor agudeza e intensidad en la pasta amasada con el OPC, en comparación con las dos pastas con adiciones de RCD. Este hecho, se asocia con un mayor contenido de portlandita para el OPC, lo cual está de acuerdo con los resultados previos expuestos con la ayuda de otras técnicas experimentales como DRX y ATD, donde también ha sido observado un mayor contenido de portlandita para el OPC.

Estos resultados están en consonancia con trabajos publicados, donde la incorporación de adiciones puzolánicas, como en el caso de los RCD, consumen la portlandita generada durante la hidratación del cemento, dando lugar a productos de hidratación con propiedades conglomerantes ^{2, 3, 7-10}.

Se advierte además, un incremento en la intensidad correspondiente a la banda 2, como ha sido mencionado anteriormente, se asocia a la presencia de agua, debida a la humedad o a los grupos hidroxilo correspondientes al agua

de hidratación de los compuestos presentes en las muestras. Teniendo en cuenta que las tres muestras objeto de estudio fueron secadas previamente al ensayo, el agua debida a la humedad, se minimiza y esta banda se puede asociar directamente a la formación de productos de hidratación. De forma contraria a la banda debida a la portlandita, en este caso, la mayor intensidad y agudeza se presenta para las pastas amasadas con los cementos con adición.

Por tanto, los espectros de FT-IR para las tres pastas de cemento a la edad de 28 días y al comparar las intensidades relativas entre la banda 1 y la banda 2, muestran, por un lado que las adiciones puzolánicas (RCD) influyen en la hidratación, dando lugar a mayores productos hidratados, y por otro lado, consumiendo parte de la portlandita que se genera.

4 Seguimiento de la hidratación de pastas de cemento por SEM/EDX

251

La microscopía electrónica de barrido, se llevó a cabo para el estudio morfológico de los productos de hidratación formados en cada una de las pastas.

En la **Fig. 105**, se muestra la morfología de los geles C-S-H formados directamente de la reacción de hidratación y puzolánica para distintos tiempos de curado.

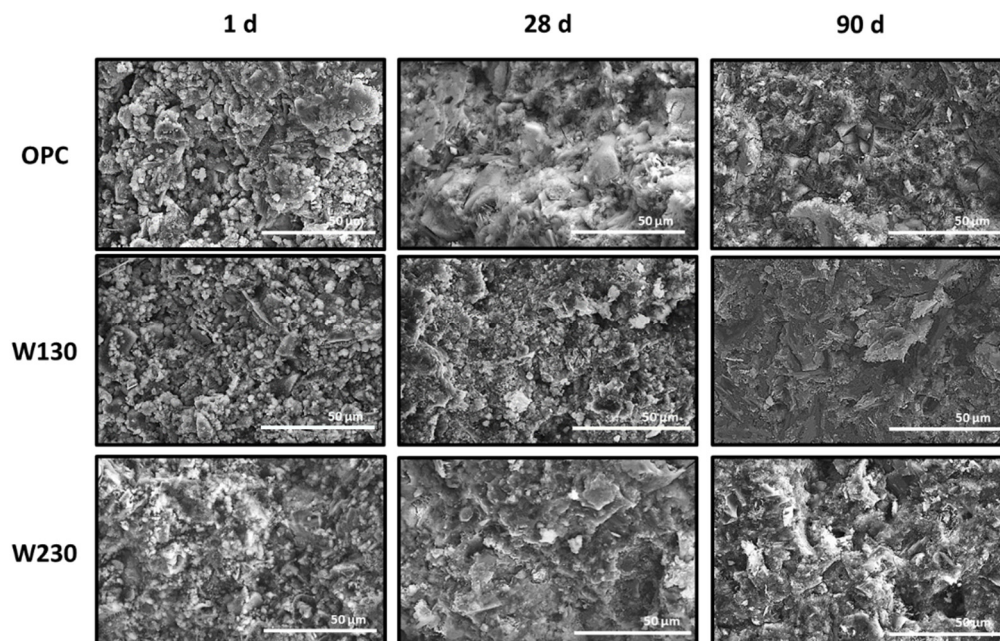


Fig. 105 Morfología encontrada por SEM para las pastas amasadas con OPC, W130 y W230 para 1, 28 y 90 días de hidratación

A la vista de las micrografías, se observa la existencia de diferencias morfológicas significativas de los geles C-S-H formados para los tres cementos ²⁶.

Igualmente, se observa que a medida que transcurre la hidratación (de 1 a 90 días), se obtienen geles más densos y compactos, consecuencia de un mayor contenido de los mismos, dando lugar a matrices homogéneas, clasificados como geles C-S-H de tipo IV ^{2, 27, 28}.

En la **Tabla XXIII**, se muestran los análisis composicionales por EDX, correspondientes a los geles C-S-H formados (media de 10 medidas).

Tabla XXIII Análisis composicional de los geles C-S-H formados durante la hidratación de OPC, W130 y W230

Óxidos (%)	1 día			28 días			90 días		
	OPC	W130	W230	OPC	W130	W230	OPC	W130	W230
SiO ₂	24.96	25.40	25.81	24.89	26.38	25.91	24.00	24.28	25.00
TiO ₂	0.00	0.22	0.26	0.27	0.10	0.31	0.12	1.25	0.03
Al ₂ O ₃	3.19	6.15	4.57	4.59	7.06	6.00	6.40	8.02	7.61
MgO	1.06	3.12	1.58	1.83	1.73	1.11	1.54	3.92	0.82
FeO	1.40	1.78	3.69	1.55	1.67	3.41	0.98	2.56	3.61
Na ₂ O	0.92	0.88	0.00	0.80	0.84	0.00	0.72	0.95	0.02
K ₂ O	1.77	1.43	2.43	0.43	0.89	0.43	0.00	0.00	0.34
CaO	59.86	54.17	57.00	62.09	58.09	60.17	61.07	55.64	60.30
SO ₃	6.85	6.84	4.65	3.55	3.23	2.65	5.44	3.68	2.28
C/S	2.40	2.13	2.21	2.49	2.20	2.32	2.54	2.29	2.41
C/A	18.79	8.81	12.47	13.53	8.22	10.03	9.54	6.94	7.92
S/A	7.83	4.13	5.65	5.42	3.73	4.32	3.75	3.03	3.29

Tal y como se observa en la **Tabla XXIII**, los geles incluyen aluminio en su composición. Incorporación que se ve incrementada con el aumento del tiempo de hidratación, para todas las pastas de cemento.

La inclusión de aluminio en la estructura de los geles, cuando se emplean adiciones puzolánicas ha sido previamente estudiado por diversos autores ^{1, 2, 29}, y en el presente trabajo de investigación, queda reflejado, con el aumento existente en las relaciones C/A para W130 y W230. El aluminio, pasa a formar parte de los geles C-S-H, sustituyendo al silicio, provocando, aumentos en las relaciones C/S ³⁰, como se observa igualmente para todos los cementos estudiados.

Por otro lado no se observa una tendencia clara entre los dos residuos analizados.

En las **Fig. 106** a **Fig. 108**, se muestran micrografías correspondientes a placas de portlandita encontradas en las pastas de cemento estudiadas a 90 días de curado.

Son productos con una elevada cristalinidad y son fácilmente identificables por SEM, mostrando una morfología en forma de placas hexagonales característica para este producto de hidratación (**Fig. 108**).

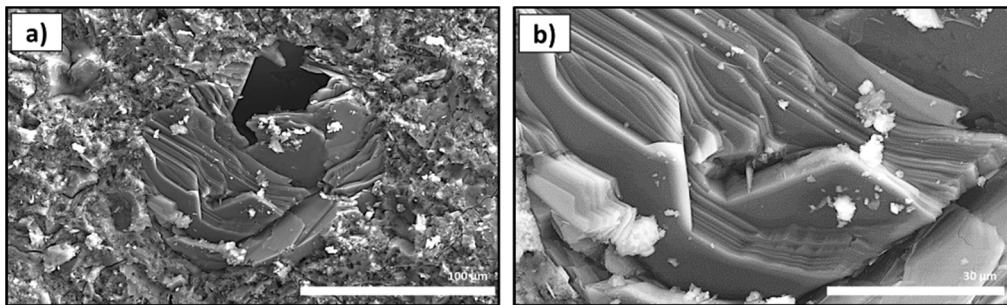


Fig. 106 Micrografías por SEM. (a) Placa de portlandita en la pasta OPC a 90 días de hidratación. (b) Ampliación de la placa de portlandita en (a)

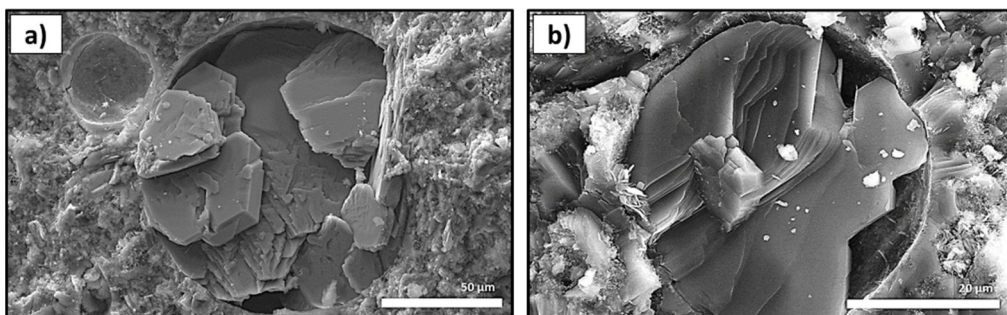


Fig. 107 Micrografías por SEM. (a) y (b) Placas de portlandita en el interior de diferentes poros en la pasta W130 a 90 días de hidratación

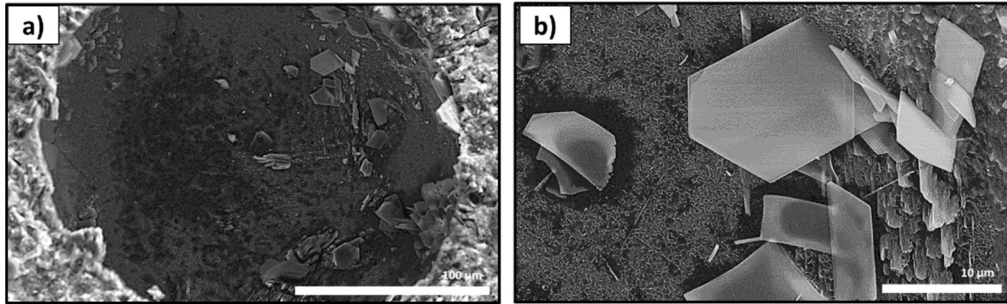


Fig. 108 Micrografías por SEM. (a) Placas de portlandita en el interior de un poro de la pasta W230 a 90 días de hidratación. (b) Ampliación de las placas de portlandita en (a)

A la vista de las figuras, es posible observar las diferencias existentes entre los tamaños encontrados para las placas de portlandita en cada una de las pastas de cemento estudiadas. Los productos de mayor tamaño han sido encontrados en el OPC, con tamaños que oscilan entre las 60 y 100 µm, mientras que los menores tamaños y espesores fueron encontrados en W230, cuyos tamaños, son inferiores a 20 µm. Este hecho, está directamente relacionado con la incorporación de adiciones puzolánicas, capaces de consumir la portlandita generada durante la hidratación de los silicatos cálcicos del cemento para dar lugar a productos hidratados.

En las pastas estudiadas, es posible corroborar también la formación de otros productos de hidratación, como: etringita formando agujas (**Fig. 109**) y la presencia de aluminatos cálcicos hidratados con una morfología definida, en forma de placas hexagonales en las pastas amasadas con W230 para tiempos de curado de 90 días (**Fig. 110**). Han sido identificados claramente por SEM pero no por DRX posiblemente debido a su baja cristalinidad.

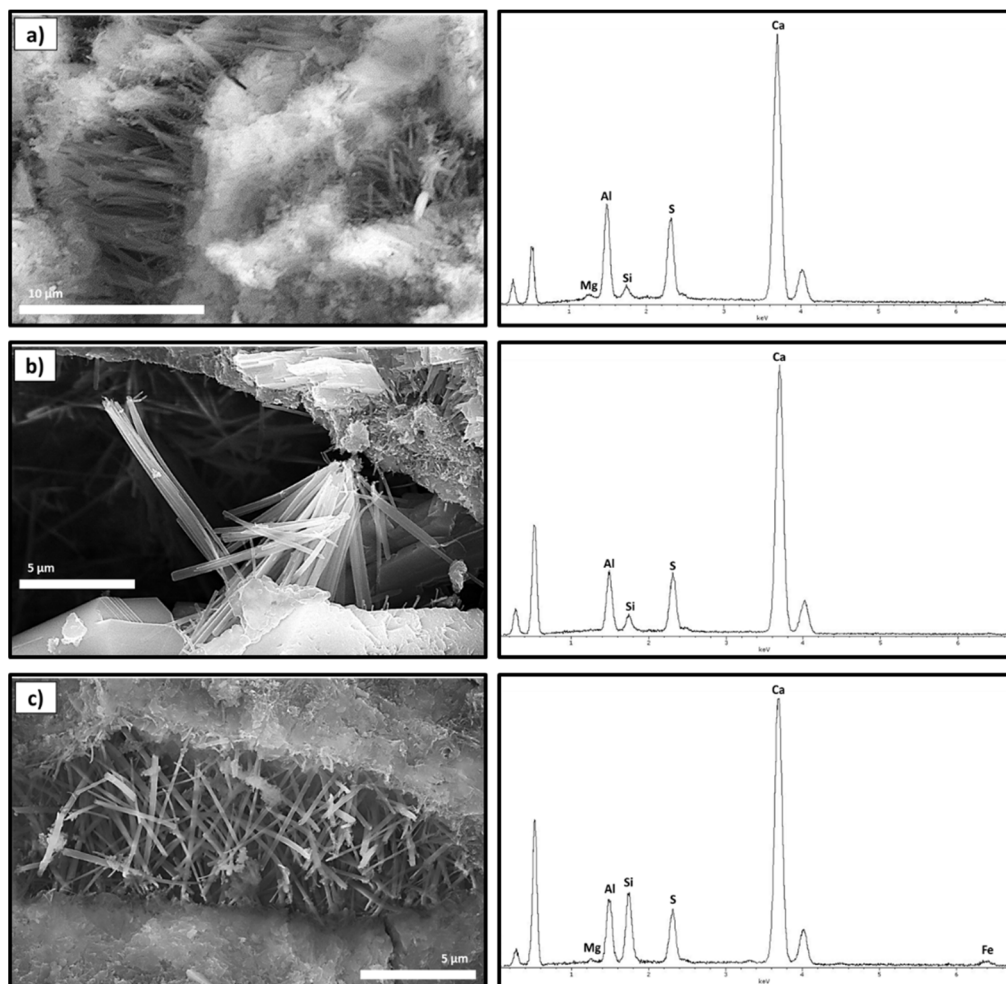


Fig. 109 Micrografías por SEM de agujas de etringita formadas tras 90 días de hidratación en (a) OPC, (b) W130 y (c) W230

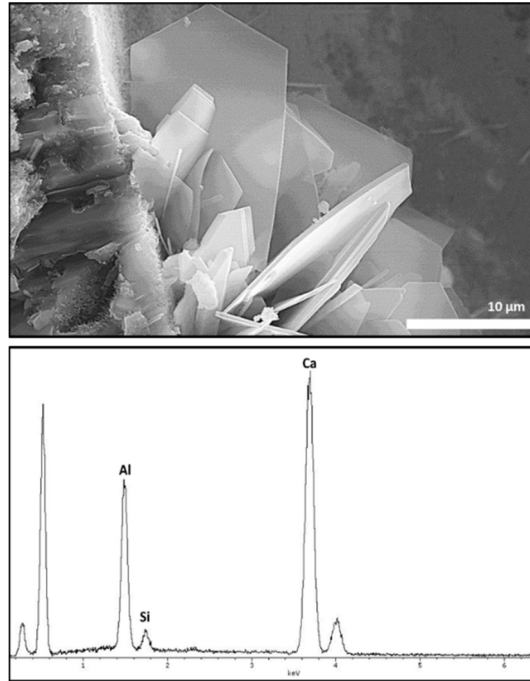


Fig. 110 Micrografías por SEM de placas de C_4AH_{13} formados a 90 días de hidratación en W230 y análisis composicional por EDX

5 Influencia de la incorporación de RCD en la porosidad de pastas de cemento

257

Durante la hidratación de pastas de cemento, la influencia que las adiciones puzolánicas como los residuos de construcción y demolición, queda perfectamente reflejado mediante el estudio de la microporosidad por porosimetría de intrusión de mercurio.

En las **Fig. 111** a **Fig. 113**, se muestran las evoluciones de la densidad de distribución de tamaños de poro de las pastas amasadas con el OPC, W130 y el W230 respectivamente, para los tiempos de curado de 1, 3, 28 y 90 días.

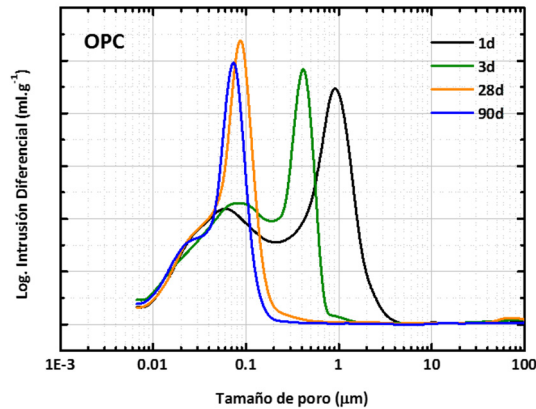


Fig. 111 Distribución del tamaño de poro para OPC hasta 90 días

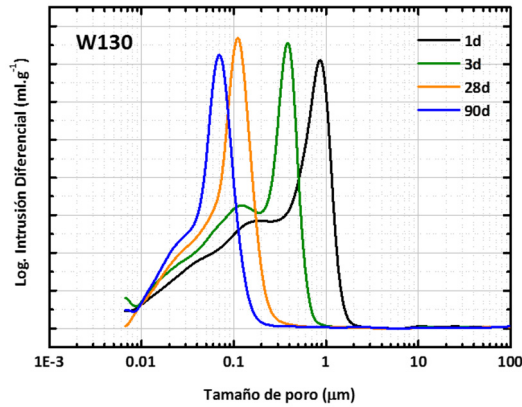


Fig. 112 Distribución del tamaño de poro para W130 hasta 90 días

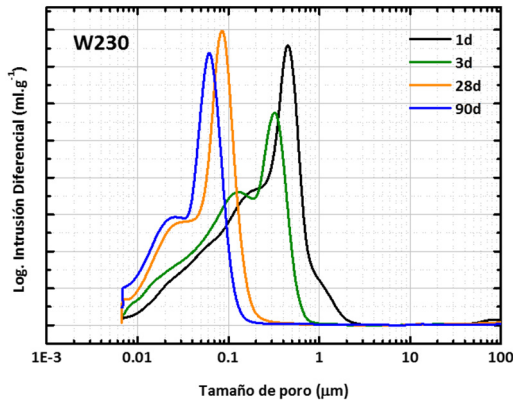


Fig. 113 Distribución del tamaño de poro para el W230 hasta 90 días

A la vista de las curvas de densidades se observa para todas las pastas de cemento, un proceso de refinamiento de los tamaños de poro con el tiempo de hidratación, mucho más importante en los cementos W130 y W230 a partir de 28 días de reacción. Este refinamiento es más importante en el cemento W230 donde se observa claramente otro máximo en la densidad de distribución a tamaños de poro próximos a $0.01\ \mu\text{m}$, los cuales corresponden a poros de geles C-S-H. este mismo comportamiento ha sido encontrado para otros materiales puzolánicos (sistemas MK/cemento) ³¹.

Un estudio comparativo más detallado para todas las pastas (**Fig. 114** a **Fig. 117**), para cada una de las edades de hidratación, claramente se aprecia que los máximos de densidad de distribución de poros en pastas con 30% de RCD, se desplazan hacia tamaños de poro inferiores a medida que el periodo de hidratación aumenta hasta los 90 días, y comparados con los encontrados para las pastas OPC.

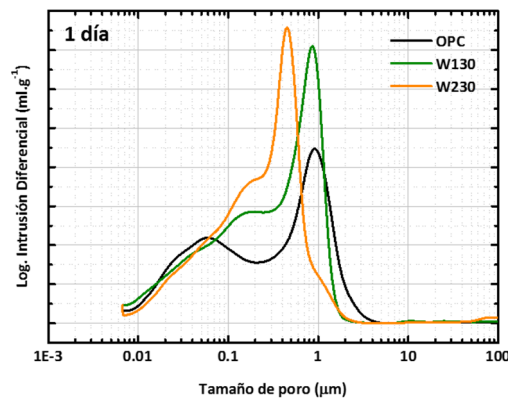


Fig. 114 Distribución de los tamaños de poro para OPC, W130 y W230 tras 1 día de hidratación

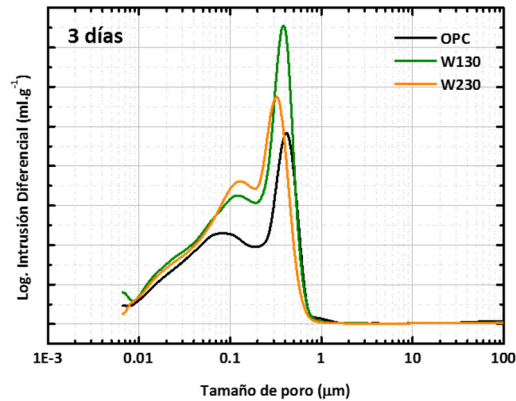


Fig. 115 Distribución de los tamaños de poro para OPC, W130 y W230 tras 3 días de hidratación

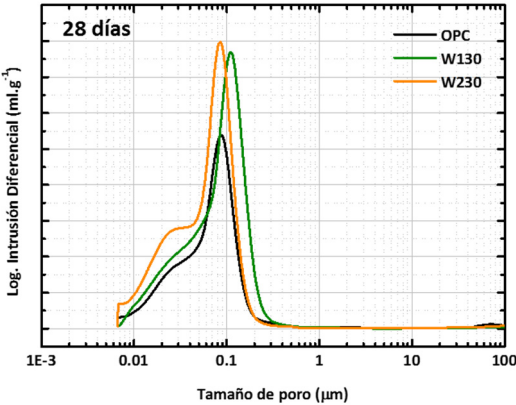


Fig. 116 Distribución de los tamaños de poro para OPC, W130 y W230 tras 28 días de hidratación

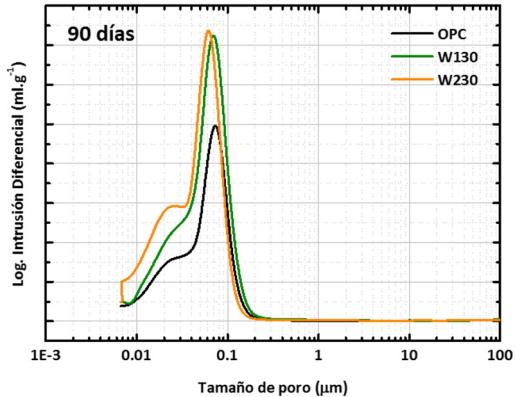


Fig. 117 Distribución de los tamaños de poro para OPC, W130 y W230 tras 90 días de hidratación

En cuanto a la porosidad total de las pastas de cemento, se observa el mismo comportamiento, tal y como queda reflejado en la **Fig. 118**, cuyos valores con el tiempo de curado disminuyen para periodos mayores de curado ³¹.

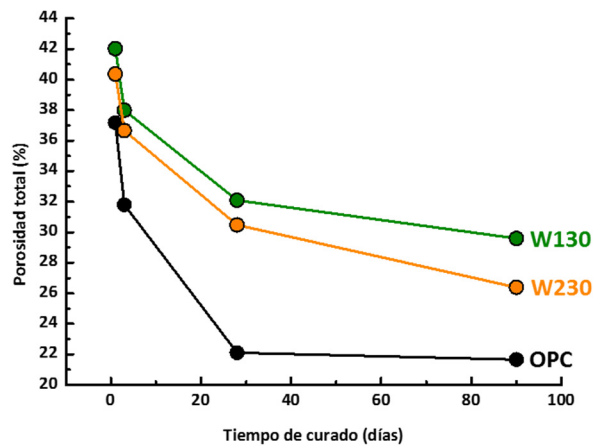


Fig. 118 Evolución en la porosidad total con el tiempo de hidratación

Las diferencias encontradas en cuanto a la porosidad total de las muestras, donde la porosidad en las pastas amasadas con cementos con adición de un 30% de RCD, es superior a la porosidad encontrada en las pastas de cemento de referencia, es posible justificarlas atendiendo al tipo de poros que conforman la estructura porosa de las pastas.

Existen diversas clasificaciones respecto a los tamaños de poro. Así, la IUPAC ³², divide los tamaños de poro en microporos ($< 2\text{nm}$), mesoporos ($2 - 50\text{ nm}$) y macroporos ($> 50\text{ nm}$). Mehta y col. ³³, profundizan en la clasificación, donde quedan recogidos, los poros interlaminares o de gel, poros capilares (tanto debidos a relaciones w/c elevadas como bajas) y los poros superiores a $50\text{ }\mu\text{m}$. Mindess y col. ³⁴, amplían la clasificación, y profundizan en las propiedades de la pasta afectadas, y Frías y Goñi ³⁵, dividen los poros

en cuatro grupos, los diámetros de poro superiores a $1\ \mu\text{m}$, los comprendidos entre $1 - 0.1\ \mu\text{m}$, entre $0.1 - 0.01\ \mu\text{m}$ y los poros con diámetros inferiores a $0.01\ \mu\text{m}$.

En la investigación realizada en la presente Tesis Doctoral, se cree conveniente agrupar los tamaños de poro en dos grandes grupos, los correspondientes a $\varnothing > 0.1\ \mu\text{m}$ y $\varnothing < 0.1\ \mu\text{m}$. En la **Fig. 119** se representa la evolución del porcentaje de cada uno de estos diámetros de poro a medida que aumenta la hidratación de las pastas para el OPC y el W230.

Es posible observar en ambos casos, que el porcentaje de poros de mayor tamaño disminuye, mientras que los de menor tamaño aumentan con el tiempo de curado, este hecho, confirma el refinamiento de la estructura porosa.

Además, comparando el comportamiento exhibido por ambas pastas de cemento, la incorporación de un 30% de RCD en el cemento provoca dos efectos: Primero, una disminución en el contenido de poros de mayor tamaño, y segundo, el correspondiente aumento del contenido de poros de menor tamaño, en ambos casos, las cuales son mayores a las disminuciones y aumentos que presentan las pastas OPC. Los dos efectos, desembocan en un mayor refinamiento de la estructura porosa por parte de W230, tal y como se observó al comparar las distribuciones de tamaño de poro (**Fig. 114** a **Fig. 117**), e indistintamente a la porosidad total mostrada en la **Fig. 118**.

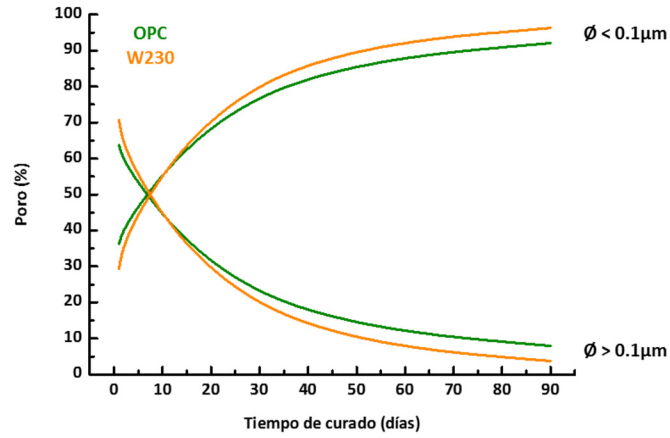


Fig. 119 Evolución de los tamaños de poro a medida que la hidratación transcurre

6 Conclusiones parciales

- La evaluación de la cinética de reacción en los cementos diseñados (W130 y W230) en comparación con el cemento de referencia (OPC) se llevó a cabo mediante el empleo de diferentes técnicas instrumentales: DRX, ATD, IR y SEM/EDX, gracias a las cuales se corroboraron los resultados.
- Mediante DRX, se observó como la reacción de las fases anhidras del cemento para dar lugar las fases hidratadas, es más rápida con la incorporación de 30 % de RCD en los cementos, y donde una mayor velocidad, fue observada para contenidos superiores de material cerámico, y por tanto, mayor actividad puzolánica (W230 velocidad superior a W130).
- Mediante ATD/TG, los contenidos de portlandita mostrados en las pastas de cemento W130 y W230 son inferiores al OPC. A 90 días, se observaron contenidos de portlandita aproximados de 18, 13 y 12% respectivamente para OPC, W130 y W230. Por lo tanto, a mayor actividad puzolánica, menor contenido de portlandita, tal y como se refleja en las diferencias existentes entre W130 y W230.
- Hay que resaltar que la disminución del contenido de portlandita, mostrada por DRX y ATD a partir de los 28 días es consecuencia de la mayor actividad puzolánica a partir de esa edad.
- Con el estudio de las pastas de cemento mediante SEM/EDX, se observaron matrices más homogéneas y geles más densos a medida que transcurre la hidratación de los cementos. Las relaciones C/S obtenidas se relacionan con geles C-S-H de tipo IV.

- De forma análoga a lo observado en los sistemas RCD/cal, los geles C-S-H incorporan aluminio en su estructura. Dicha incorporación es mayor a medida que el tiempo de curado aumenta.
- Los menores contenidos de portlandita en las pastas de W130 y W230, quedó reflejada en menores tamaños de las placas de esta fase hidratada observadas mediante SEM:
 - OPC, placas de portlandita con tamaños que oscilan entre 60 y 100 μm .
 - W230, placas de portlandita con tamaños inferiores a 20 μm .
- La formación de aluminatos cálcicos hidratados solo ha sido observada para las pastas de cemento donde se incorpora el residuo con mayor actividad puzolánica (W2).
- El estudio de la microporosidad, refleja por un lado como a medida que el tiempo de hidratación transcurre, se produce un refinamiento en la estructura porosa de todas las pastas analizadas, donde disminuye el contenido en poros de gran tamaño ($> 0.1 \mu\text{m}$) y aumenta el contenido en poros de menor tamaño ($< 0.1 \mu\text{m}$), lo que confirma que la incorporación de adiciones puzolánicas provoca mayores refinamientos cuanto mayor es la actividad puzolánica de la adición.

7 Bibliografía

- ¹ H F W Taylor, *Cement Chemistry*. Thomas Telford Ltd, 1997.
- ² Sánchez de Rojas, Marín, Rivera, and Frías, “Morphology and Properties in Blended Cements with Ceramic Wastes as a Pozzolan Material,” *Journal of the American Ceramic Society*, **89** [12] 3701–3705 (2006).
- ³ AENOR, *Cement Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements*, (2011).
- ⁴ I. Soroka and N. Setter, “The effect of fillers on strength of cement mortars,” *Cement and Concrete Research*, **7** [4] 449–456 (1977).
- ⁵ H. Moosberg-Bustnes, B. Lagerblad, and E. Forssberg, “The function of fillers in concrete,” *Mat. Struct.*, **37** [2] 74–81 (2004).
- ⁶ F. Pacheco-Torgal, S. Jalali, J. Labrincha, and V. M. John (eds.), *Eco-Efficient Concrete*. Woodhead Publishing, 2013.
- ⁷ Sánchez de Rojas, Frías, Rivera, Escorihuela, and Marín, “Research about the pozzolanic activity of waste materials from calcined clay,” *Materiales de Construcción*, **51** [261] 45–52 (2001).
- ⁸ M. Frías, O. Rodríguez, I. Vegas, and R. Vigil, “Properties of Calcined Clay Waste and its Influence on Blended Cement Behavior,” *Journal of the American Ceramic Society*, **91** [4] 1226–1230 (2008).
- ⁹ V.-T.-A. Van, C. Rößler, D.-D. Bui, and H.-M. Ludwig, “Mesoporous structure and pozzolanic reactivity of rice husk ash in cementitious system,” *Construction and Building Materials*, **43** 208–216 (2013).
- ¹⁰ E.Y. Nakanishi, M. Frías, S. Martínez-Ramírez, S.F. Santos, M.S. Rodrigues, O. Rodríguez, and H. Savastano Jr., “Characterization and properties of elephant grass

- ashes as supplementary cementing material in pozzolan/Ca(OH)₂ pastes,” *Construction and Building Materials*, **73** 391–398 (2014).
- ¹¹ H. El-Didamony, A.M. Sharara, I.M. Helmy, and S.A. El-Aleem, “Hydration characteristics of β -C₂S in the presence of some accelerators,” *Cement and Concrete Research*, **26** [8] 1179–1187 (1996).
- ¹² F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, and D. Tichit, “Synthesis and characterization of sol–gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples,” *Microporous and Mesoporous Materials*, **39** [1–2] 229–247 (2000).
- ¹³ Rivera, J., “Hidratación de pastas de cemento con adiciones activas: Subproductos industriales y materiales de desecho”; Universidad Autónoma de Madrid, 2004.
- ¹⁴ S. Ferreiro, T. Blasco, M.I. Sánchez de Rojas, and M. Frías, “Influence of Activated Art Paper Sludge-Lime Ratio on Hydration Kinetics and Mechanical Behavior in Mixtures Cured at 20°C,” *Journal of the American Ceramic Society*, **92** [12] 3014–3021 (2009).
- ¹⁵ O. Rodríguez Largo, R. Vigil de la Villa, R. García Jiménez, B. Nebreda Gómez, and M. Frías, “Lower Temperature Activation for Kaolinite-Based Clay Waste: Evaluation of Hydrated Phases During the Pozzolanic Reaction,” *Journal of the American Ceramic Society*, **94** [4] 1224–1229 (2011).
- ¹⁶ M. Frías, R. García, Vigil de la Villa, R., and E. Villar, “The effect of binary pozzolan mix on the mineralogical changes in the ternary activated paper sludge–fly ash–Ca(OH)₂ system,” *Construction and Building Materials*, **38** 48–53 (2013).
- ¹⁷ B. El-Jazairi and J.M. Illston, “A simultaneous semi-isothermal method of thermogravimetry and derivative thermogravimetry, and its application to cement pastes,” *Cement and Concrete Research*, **7** [3] 247–257 (1977).
- ¹⁸ Rodriguez Largo, Olga, “Valorisation of an industrial waste from paper industry as pozzolanic material”; Universidad Autónoma de Madrid, Spain, 2008.

- ¹⁹ O. Rodríguez Largo, R. Vigil de la Villa, M.I. Sánchez de Rojas, and M. Frías, “Novel Use of Kaolin Wastes in Blended Cements,” *Journal of the American Ceramic Society*, **92** [10] 2443–2446 (2009).
- ²⁰ S. Ferreiro, “Activación térmica del lodo de papel estucado para su valorización como adición puzolánica en la industria cementera”; Universidad Autónoma de Madrid, 2010.
- ²¹ Nebreda, B., “Influencia de residuos papeleros en matrices cementantes”; Universidad Autónoma de Madrid, 2011.
- ²² M.Y.A. Mollah, W. Yu, R. Schennach, and D.L. Cocks, “A Fourier transform infrared spectroscopic investigation of the early hydration of Portland cement and the influence of sodium lignosulfonate,” *Cement and Concrete Research*, **30** [2] 267–273 (2000).
- ²³ Vázquez, T., “Contribución al estudio de las reacciones de hidratación del cemento portland por espectroscopía infrarroja,” *Materiales de Construcción*, **26** [163] (1976).
- ²⁴ M.A. Trezza and A.E. Lavat, “Analysis of the system $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O--CaCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ by FT-IR spectroscopy,” *Cement and Concrete Research*, **31** [6] 869–872 (2001).
- ²⁵ E.T. Stepkowska, J.M. Blanes, F. Franco, C. Real, and J.L. Pérez-Rodríguez, “Phase transformation on heating of an aged cement paste,” *Thermochimica Acta*, **420** [1–2] 79–87 (2004).
- ²⁶ M.I.S. Sánchez de Rojas, M.I., J. Rivera, M. Frías, and F. Marín, “Use of recycled copper slag for blended cements,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **83** [3] 209–217 (2008).
- ²⁷ S. Diamond, D. Ravina, and J. Lovell, “The occurrence of duplex films on flyash surfaces,” *Cement and Concrete Research*, **10** [2] 297–300 (1980).
- ²⁸ S. Diamond and K.O. Kjellsen, “Resolution of fine fibrous C-S-H in backscatter SEM examination,” *Cement and Concrete Composites*, **28** [2] 130–132 (2006).

- 29 Calleja, J., “Tendencias futuras en la investigación de la estructura, propiedades y comportamiento de las pastas de cementos con adiciones,” *Cemento y hormigón*, [646] (1987).
- 30 I.G. Richardson and G.W. Groves, “The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate ($C-S-H$) gel in hardened cement pastes,” *Cement and Concrete Research*, **23** [1] 131–138 (1993).
- 31 M. Frías and J. Cabrera, “Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin–cement pastes,” *Cement and Concrete Research*, **30** [4] 561–569 (2000).
- 32 IUPAC, *Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units. Appendix II. Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. Part I*, (1971).
- 33 Mehta, P. K., *Concrete. Structure, properties and materials*. Prentice - Hall, 1991.
- 34 Mindess, S., Francis Young, J., and Darwin, D., *Concrete*. Pearson Education, 2002.
- 35 M. Frías and S. Goñi, “Accelerated carbonation effect on behaviour of ternary Portland cements,” *Composites Part B: Engineering*, **48** 122–128 (2013).

Sección 6

COMPORTAMIENTO DE LOS CEMENTOS DISEÑADOS EN BASE A LA NORMATIVA EUROPEA VIGENTE

En el ámbito europeo, la norma encargada de regular tanto la composición, especificaciones y criterios de conformidad de los 27 cementos comunes es la UNE – EN 197-1 ¹.

Como ya era mencionado, el objeto principal del trabajo de investigación recogido en la presente Memoria, es la valorización de residuos de construcción y demolición de base cerámica como adición puzolánica para la fabricación de cementos más ecológicos y sostenibles desde un punto de vista medioambiental, económico y técnico. Estos nuevos cementos tendrán que cumplir con todas y cada una de las especificaciones recogidas en la normativa vigente.

1 Composición y designación

De acuerdo con los cementos diseñados durante el trabajo de investigación, y cuya metodología ha sido explicada en el capítulo III, se fabricaron 6 nuevos cementos con adición, que junto con el cemento empleado como referencia, se recogen en la **Tabla XXIV**.

Tabla XXIV Cementos con adición de RCD diseñados

RCD empleado	--	W1			W2		
Muestra	OPC	W110	W120	W130	W210	W220	W230
Cemento/RCD	100/0	90/10	80/20	70/30	90/10	80/20	70/30

El cemento empleado como referencia y a partir del cual se llevaron a cabo las adiciones, tal y como fue explicado en el capítulo de materiales, es un cemento tipo I, y con una clase de resistencia de 42.5 R.

De acuerdo a los resultados que previamente se han mostrado y que indican que los residuos de construcción y demolición de base cerámica que se emplean como material suplementario en el cemento pueden ser considerados como puzolanas naturales calcinadas, la designación de los nuevos cementos diseñados se fundamentará en estos resultados.

De acuerdo con la tabla 1 de la UNE – EN 197-1, en la que se muestran los 27 productos de la familia de cementos comunes, y teniendo en cuenta los porcentajes de sustitución, la designación de los cementos con adición de RCD se presenta en la **Tabla XXV**.

Tabla XXV Designación de los nuevos cementos diseñados con la incorporación de RCD

Clínker (%)	RCD (%)	Componentes Minoritarios (%)	Cemento	Designación
95 – 100	0	0 – 5	OPC	CEM I
85 – 90	10	0 – 5	W110 W210	CEM II/A-Q
75 – 80	20	0 – 5	W120 W220	CEM II/A-Q CEM IV/A CEM II/A-Q CEM IV/A
65 – 70	30	0 – 5	W130 W230	CEM II/B-Q CEM IV/A CEM II/B-Q CEM IV/A

2 Requisitos químicos

Los nuevos cementos diseñados deben cumplir con las exigencias químicas recogidas en la normativa europea en función del tipo de cemento.

Las propiedades químicas especificadas son: Contenido de sulfatos (expresados como SO_3) y cloruros, así como puzolanicidad de los cementos. La normativa europea establece también exigencias químicas en cuanto a pérdida por calcinación y residuo insoluble para los cementos tipo I y III, por tanto, ambos requisitos químicos, son aplicables exclusivamente al cemento de referencia (el cual ha sido certificado por el distribuidor del cemento, cumpliendo de esta manera, sus controles de calidad).

El estudio de las mencionadas especificaciones, en todos los casos, se llevó a cabo de manera acorde con la normativa europea vigente, siguiendo por tanto las metodologías expuestas en el capítulo III de la presente Memoria, donde se han recogido tanto las técnicas instrumentales como las metodologías de ensayo.

2.1 Contenido en sulfatos y cloruros

Atendiendo a la normativa vigente ¹ y a las designaciones de los nuevos cementos diseñados, los contenidos de sulfatos y de cloruros se muestran en las **Tabla XXVI** y **Tabla XXVII** respectivamente.

Tabla XXVI Contenido de sulfatos (SO_3) en los nuevos cementos diseñados

Ensayo de Referencia	Cemento	Valor Experimental (%)	Exigencias Norma (%)
UNE-EN 196-2	OPC	3.353 ± 0.01	≤ 4.0
	W110	3.263 ± 0.01	
	W120	3.204 ± 0.01	
	W130	3.086 ± 0.01	
	W210	3.113 ± 0.01	
	W220	2.753 ± 0.01	
	W230	2.273 ± 0.01	

Tabla XXVII Contenido de cloruros en los nuevos cementos diseñados

Ensayo de Referencia	Cemento	Valor Experimental (%)	Exigencias Norma (%)
UNE-EN 196-2	OPC	0.006 ± 0.001	≤ 0.1
	W110	0.008 ± 0.001	
	W120	0.010 ± 0.001	
	W130	0.011 ± 0.001	
	W210	0.006 ± 0.001	
	W220	0.009 ± 0.001	
	W230	0.010 ± 0.001	

A la vista de los resultados expuestos en las **Tabla XXVI** y **Tabla XXVII**, para todos los casos, el contenido tanto de sulfatos como de cloruros, se encuentran por debajo de los valores establecidos por la normativa.

Además, se observa por un lado, que el contenido de SO_3 disminuye a medida que el porcentaje de sustitución del cemento por residuos de construcción y demolición aumenta, como consecuencia de que el RCD incorporado contiene menor contenido de SO_3 que el cemento de partida. Por otro lado, el contenido de Cl^- se ve incrementado con el aumento del porcentaje de RCD, aunque en ninguno de los casos, este contenido sobrepasa los límites establecidos por la norma ¹.

2.2 Puzolanidad de los cementos

El ensayo de puzolanidad de los cementos, se llevó a cabo siguiendo la metodología recogida en la normativa europea ² y que ha sido detallada con anterioridad en el capítulo III de la presente memoria.

Es importante hacer mención, que el objeto y campo de aplicación del ensayo de puzolanidad, va dirigido a aquellos cementos que, en concordancia con la Norma Europea UNE – EN 197-1, adquieren la designación de cementos puzolánicos (CEM IV), y por tanto, de no aplicación a cementos designados como CEM II ni a las propias puzolanas individualmente. De esta manera, los nuevos cementos diseñados en los que se evaluó la puzolanidad son: W120, W130, W220 y W230, por ser estos nuevos cementos, como se ha visto en el apartado 1 de la presente sección, cementos puzolánicos de acuerdo a la Norma Europea 197 – 1, ya que por su naturaleza el OPC de referencia no es puzolánico.

En la **Fig. 120**, se representa gráficamente los resultados del ensayo de puzolanidad para los 7 cementos a 8 y 15 días, junto con la isoterma de solubilidad del óxido de calcio a una temperatura de 40 °C, de acuerdo con la metodología de ensayo establecida.

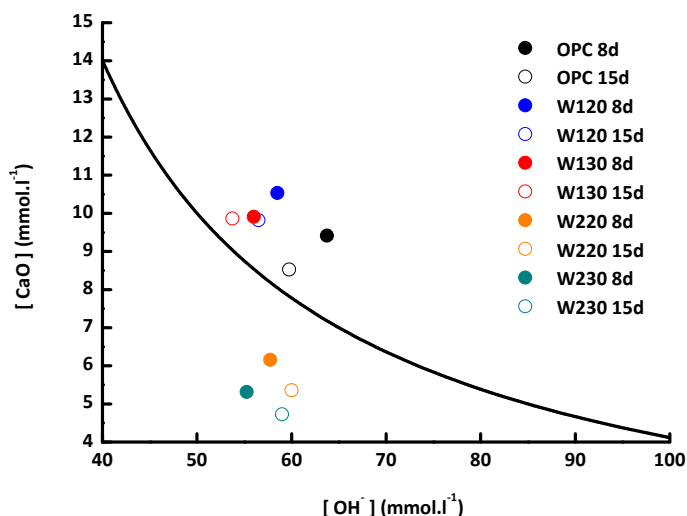


Fig. 120 Ensayo de puzolanicidad para el OPC y los 6 nuevos cementos puzolánicos para los tiempos de reacción de 8 y 15 días

Según la Norma Europea 197-1, para que un cemento sea puzolánico, debe cumplir con el ensayo de puzolanicidad, es decir, que el punto obtenido tras la valoración de los iones calcio y los iones hidroxilo, se encuentre por debajo de la curva de concentración de saturación del óxido de calcio, para un tiempo de reacción de 8 días, en caso contrario, el ensayo puede realizarse a los 15 días.

De esta manera, a la vista de los resultados reflejados por la **Fig. 120**, tal y como se esperaba, el OPC se encuentra por encima de la isoterma para ambos tiempos de reacción, confirmándose el hecho de que no es un cemento puzolánico.

Por otro lado, se observa como en los cementos elaborados con RCD procedente de la planta de reciclado de Madrid (W1), no se cumple el ensayo, debido a que se encuentran por encima de la isoterma del óxido de calcio tras 15 días de reacción; mientras que el cemento sustituido por el residuo procedente de la planta de León (W2), los cementos obtenidos cumplen el ensayo a 8 días.

Estos resultados, muestran, como la puzolanicidad de los cementos, va a depender de dos factores:

- El primero, de la propia actividad puzolánica de los residuos por sí mismos, que ha sido estudiada y recogida en la sección 3 del presente capítulo ³⁻⁸. Esta actividad puzolánica depende directamente para el caso de los RCD de base cerámica, del contenido de material cerámico en los mismos, así como de su composición mineralógica, donde el contenido en sílice amorfa es fundamental y finalmente química, donde la presencia de óxidos de carácter ácido como SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 , tienen un papel determinante.
- El segundo, el porcentaje de sustitución de cemento por la adición puzolánica, independientemente de la actividad puzolánica que posea el residuos incorporado “per se”. Donde a mayor porcentaje de incorporación de materiales activos, más puzolánico va a ser el nuevo cemento obtenido, lo que viene determinado, por la capacidad que tiene el material de fijar la portlandita que el cemento genera durante la hidratación. Esto se refleja directamente en la **Fig. 120**, que cuanto mayor es el contenido en RCD empleado como puzolana, más cerca se encuentran los cementos de la isoterma de solubilidad del CaO , para el caso de cementos no puzolánicos o más alejados de esta curva para el caso de cementos puzolánicos.

3 Exigencias físicas y mecánicas

3.1 Estudio en pastas de cemento

3.1.1 *Agua de consistencia normal*

A la hora de evaluar el agua de consistencia normal en las pastas de cemento, hay que tener en cuenta, que para cada una de las pastas existe una resistencia especificada a la penetración de una sonda normalizada, y que esta penetración, va a venir determinada por la cantidad de agua empleada para el amasado de la pasta. Esa agua necesaria, es la denominada agua de consistencia normal, y fue determinada siguiendo la metodología previamente descrita en el capítulo III de la presente Memoria.

En la **Tabla XXVIII**, mostrada a continuación, queda reflejado el agua de consistencia normal para cada uno de los nuevos cementos diseñados, así como para el cemento empleado como referencia.

Así mismo, en la misma tabla, en la última columna se muestra la relación existente, expresada en tanto por ciento, entre el agua de consistencia normal necesaria para los nuevos cementos diseñados en comparación con la correspondiente al cemento de referencia y en el que están basados estos, con el fin de evaluar la influencia que tiene la adición de residuos de construcción y demolición en esta propiedad física.

Tabla XXVIII Agua de consistencia normal para el cemento de referencia y los cementos diseñados

Ensayo de Referencia	Cemento	Valor Experimental (g)	Incremento (%)
UNE-EN 196-3	OPC	136 ± 0.1	0
	W110	138 ± 0.1	1
	W120	140 ± 0.1	3
	W130	145 ± 0.1	6
	W210	141 ± 0.1	4
	W220	143 ± 0.1	5
	W230	148 ± 0.1	9

A la vista de los resultados expuestos en la **Tabla XXVIII**, se puede observar que los cementos con RCD, presentan contenidos de agua de consistencia normal superiores a la requerida por el cemento de referencia.

Este incremento, está directamente relacionado con la incorporación de RCD en diferentes porcentajes (10 – 30%), los cuales presentan una naturaleza arcillosa después de un tratamiento térmico, y una finura superior a la que presenta el cemento. De forma general, materiales con mayor finura, experimentan una mayor absorción de agua, concordando los resultados obtenidos, con los mostrados por otros autores ⁹⁻¹².

En la **Fig. 121**, se muestra las relaciones agua/cemento (w/c) calculadas en base al agua de consistencia normal obtenida para los nuevos cementos.

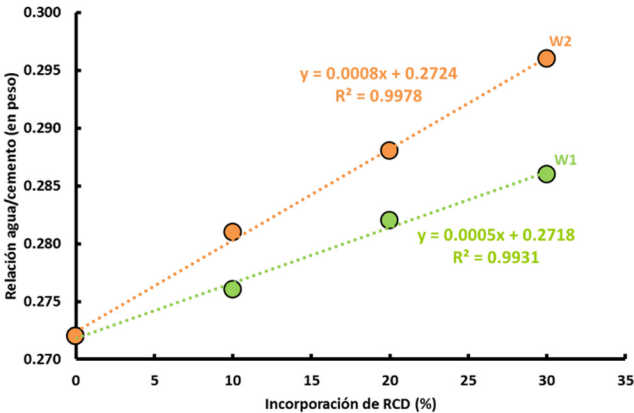


Fig. 121 Evolución en la relaciones w/c para los cementos fabricados con W1 y W2, a medida que se incrementa el % de RCD en el cemento

La tendencia en la evolución de las relaciones w/c, para los cementos donde W1 y W2 son incorporados, se pueden ajustar a ecuaciones de primer grado, mostrándose tanto las ecuaciones como las bondades de los ajustes en la **Fig. 121**.

3.1.2 *Tiempos de inicio y final de fraguado*

En el estudio del fraguado, tanto el tiempo de inicio como el de final ¹³, se llevó a cabo mediante la metodología expuesta en el capítulo III de la presente Memoria, y van a estar relacionados con el agua de consistencia normal requerida por cada uno de los cementos. Por tanto, como se ha visto en el apartado anterior, estará directamente relacionado con el tipo de cemento objeto del estudio.

En la **Tabla XXIX**, se presentan los datos obtenidos en el estudio de los tiempos inicial y final de fraguado para los diferentes cementos analizados, así como el valor que deben cumplir los cementos en base a su designación, y por tanto a lo establecido por la normativa europea vigente ¹.

Tabla XXIX Tiempos de inicio y fin de fraguado para los cementos estudiados

Ensayo de Referencia	Cemento	Valor Experimental (min)		Exigencias Norma Inicio Fraguado (min)
		Inicio Fraguado	Final Fraguado	
UNE-EN 196-3	OPC	160	195	≥ 60
	W110	100	165	
	W120	100	143	
	W130	90	150	
	W210	150	207	
	W220	148	210	
	W230	145	201	

Los resultados expuestos en la **Tabla XXIX**, muestran que la incorporación de RCD como adición puzolánica en el cemento, provoca una aceleración tanto en los tiempos de inicio de fraguado como de final de fraguado, de la misma manera que otros autores han mostrado para otras adiciones empleadas, como por ejemplo humo de sílice, cenizas volantes y de caldera así como puzolanas naturales ^{14–18}.

La mayor aceleración del inicio de fraguado para el cemento W1 con respecto al cemento W2 está relacionado con el mayor contenido de carbonatos en el W1, como ha sido mostrado en la sección 2 del presente capítulo, puede provocar una mayor aceleración en los tiempos de inicio y fin de fraguado, debido a un incremento en la velocidad de las reacciones a primeras edades entre los carbonatos y las fases de aluminatos del cemento ^{19–21}.

3.1.3 *Estabilidad de volumen*

Mediante la observación del desplazamiento relativo de dos agujas, se evalúa la expansión volumétrica experimentada por pastas de cemento amasadas con el agua de consistencia normal y siguiéndose la metodología recogida en el capítulo IV.

Tabla XXX Estabilidad de volumen obtenida tras el ensayo de agujas de expansión

Ensayo de Referencia	Cemento	Valor Experimental (mm)	Exigencias Norma (mm)
UNE-EN 196-3	OPC	0 ± 1	≤ 10
	W110	0 ± 1	
	W120	0 ± 1	
	W130	0 ± 1	
	W210	0 ± 1	
	W220	0 ± 1	
	W230	0 ± 1	

A la vista de los resultados expuestos en la **Tabla XXX**, ninguno de los seis nuevos cementos diseñados han experimentado variaciones de volumen tras la realización del ensayo recogido en la normativa europea ¹³, cumpliendo de esta manera con las especificaciones recogidas en la UNE – EN 197-1, la cual limita la expansión en los cementos a valores inferiores a 10 mm.

3.2 Estudio en morteros

3.2.1 Esgurrimiento

Tal y como se encuentra recogido en el capítulo de técnicas instrumentales y metodologías de ensayo, los esgurrimientos se realizaron en morteros amasados tanto con el cemento de referencia como con los nuevos cementos diseñados, de acuerdo con la normativa ²², y por tanto, con una relación agua/cemento constante e igual a 0.5 y la correspondiente relación arena/cemento de 3.

De esta manera, se valora una propiedad física de los morteros que define la manejabilidad o trabajabilidad de los mismos, cuando la cantidad de agua de amasado es constante.

En la **Tabla XXXI**, se muestran los valores obtenidos para los 7 morteros estudiados.

Tabla XXXI Esgurrimientos de los morteros amasados con los nuevos cementos diseñados

Ensayo de Referencia	Muestra	Valor Experimental (mm)
UNE 83811	OPC	168.25 ± 0.01
	W110	157.25 ± 0.01
	W120	152.25 ± 0.01
	W130	149.50 ± 0.01
	W210	154.25 ± 0.01
	W220	149.75 ± 0.01
	W230	146.75 ± 0.01

La evolución de los escurrimientos para la incorporación de ambos residuos a medida que el porcentaje de sustitución de OPC aumenta, se representa en la **Fig. 122**.

A la vista de los resultados, los escurrimientos obtenidos siguen una tendencia normal, disminuyendo a medida que el porcentaje de incorporación de RCD aumenta en el cemento, ajustándose a ecuaciones de segundo grado (mostradas en la figura).

Este comportamiento es debido, a que para relaciones w/c constantes (0.5), los cementos con adición, se caracterizan por tener mayor agua de consistencia normal, dando lugar a menores escurrimientos observados.

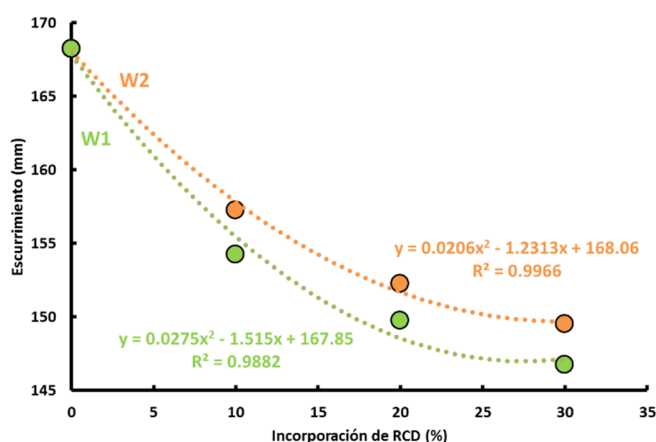


Fig. 122 Evolución en los escurrimientos para los cementos fabricados con W1 y W2, con la variación en la incorporación de RCD

A pesar de obtener valores de escurrimiento diferentes, la trabajabilidad de todos los morteros era buena, siendo factible por tanto, en todos los casos, su aplicación y puesta en obra.

3.2.2 Estudio de resistencias mecánicas a flexotracción y compresión

La principal característica mecánica, sujeta al cumplimiento de la normativa europea ¹, es la resistencia a compresión, puesto que los materiales con base cemento, de forma genérica, ofrecen mayor resistencia a dichas solicitaciones en relación a los esfuerzos de flexión y tracción. Aun así, en la presente Memoria, tanto resistencias a flexión como a compresión han sido evaluadas, con el fin de investigar la influencia que la incorporación de residuos de construcción y demolición tienen en las propiedades mecánicas de los nuevos cementos.

En las **Fig. 123** y **Fig. 124**, se muestra la evolución de las resistencias mecánicas a flexión con el paso del tiempo de hidratación para todos los morteros de cementos W1 y W2 respectivamente. Para ambos casos, las resistencias son comparadas con las obtenidas para los morteros fabricados con el cemento de referencia.

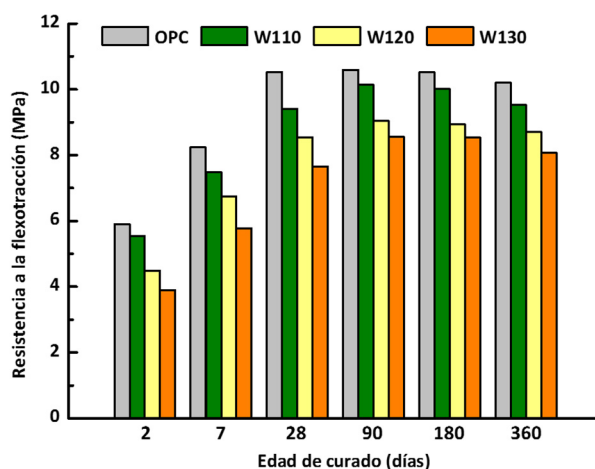


Fig. 123 Resistencias a flexotracción para los morteros OPC y morteros con 10, 20 y 30% de W1

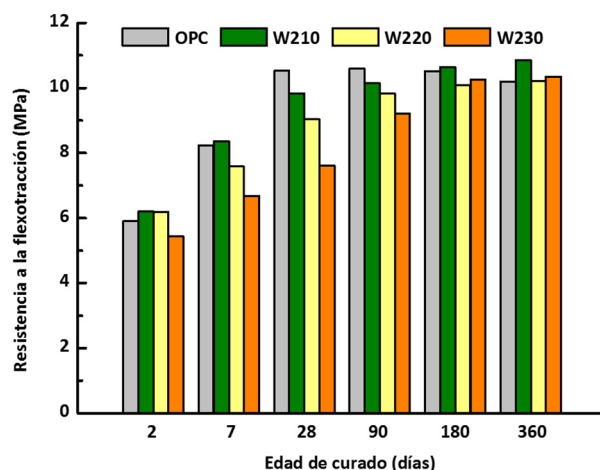


Fig. 124 Resistencias a flexotracción para los morteros OPC y morteros con 10, 20 y 30% de W2

Al estudiar la evolución de las resistencias a la flexión en los morteros fabricados, se observa para todos los casos una evolución lógica, donde la resistencia a la flexión aumenta a medida que el tiempo de curado aumenta, alcanzándose la resistencia máxima en el mortero de referencia a partir de los 28 días; mientras que para los morteros con RCD, las resistencias no alcanzan valores constantes hasta alcanzados los 90 días. Autores han afirmado que estos mayores aumentos en las resistencias a la flexión de los morteros con adición, pueden ser debidos a la influencia que poseen las adiciones puzolánicas en los productos de hidratación formados, que dotan de una mayor plasticidad y flexibilidad a los morteros, lo que se traduce en mayores resistencias ^{23, 24}

De forma análoga a las representaciones anteriores, y con la intención de evaluar la conformidad con la normativa europea vigente de los morteros fabricados con los nuevos cementos diseñados, se presentan en las Fig. 125 y Fig. 126, las resistencias a la compresión de los morteros mencionados y la correspondiente comparación con el mortero de referencia.

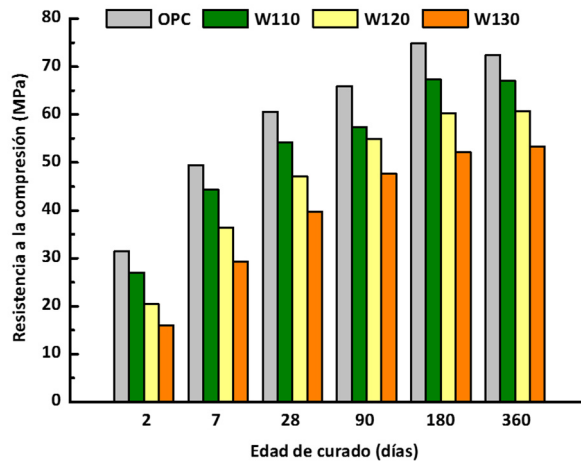


Fig. 125 Resistencias a compresión para los morteros OPC y morteros con 10, 20 y 30% de W1

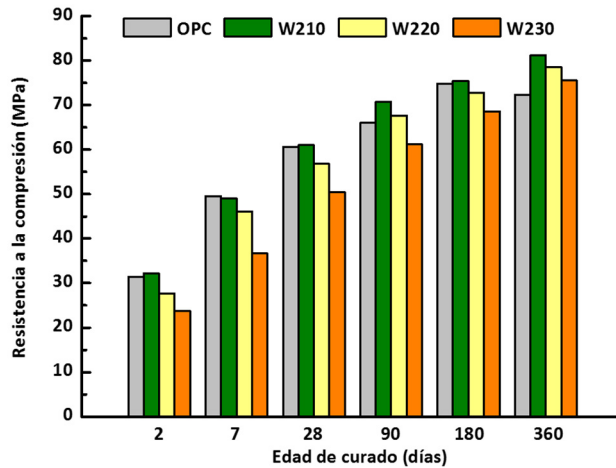


Fig. 126 Resistencias a compresión para los morteros OPC y morteros con 10, 20 y 30% de W2

A modo de evaluar la influencia que tiene la incorporación de RCD como adición puzolánica en cementos, se calcularon las resistencias a compresión relativas tomando como cero, los valores de resistencia a compresión del mortero de referencia (indicado con una línea punteada en las figuras). Los valores negativos en las representaciones indican resistencias mayores para el mortero de referencia que para los cementos con adición. Además, en cada una de las gráficas (Fig. 127 a Fig. 129), se indica con línea continua, los

valores de los porcentajes de sustitución, con la idea de estudiar la influencia que tiene también el porcentaje de sustitución en los valores de compresión para todas las edades.

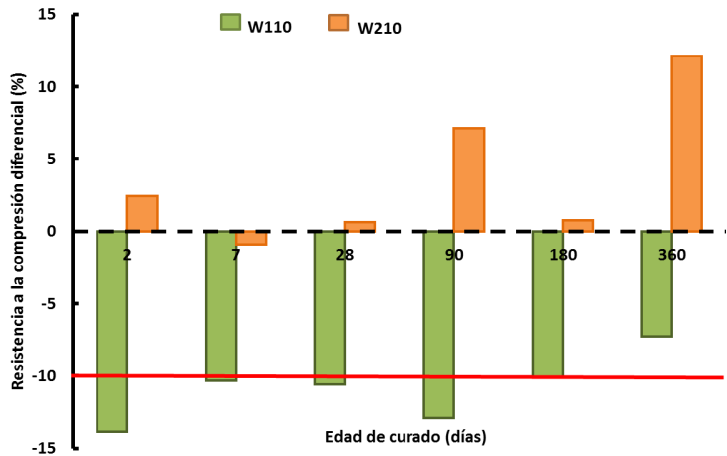


Fig. 127 Resistencia a compresión relativa para los morteros fabricados con 10% de adición en función del tiempo de curado

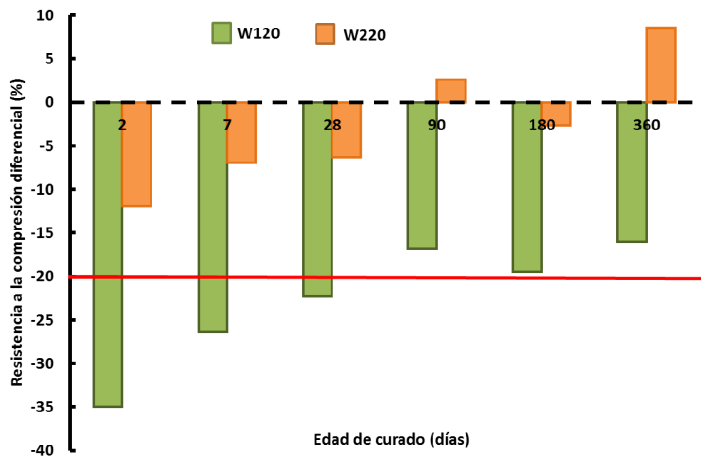


Fig. 128 Resistencia a compresión relativa para los morteros fabricados con 20% de adición en función del tiempo de curado

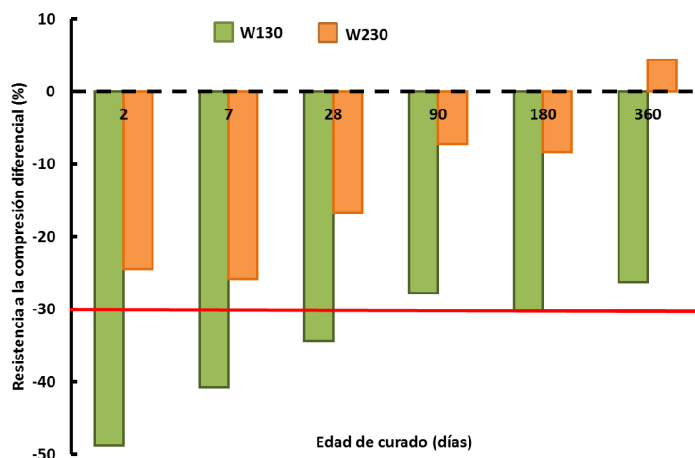


Fig. 129 Resistencia a compresión relativa para los morteros fabricados con 30% de adición en función del tiempo de curado

A la vista de las **Fig. 127** a **Fig. 129**, se puede observar que, la adición de diferentes residuos, afecta de forma diferente en el comportamiento mecánico de los morteros. Dos son los factores a tener en cuenta a la hora de evaluar la resistencia a la compresión en morteros fabricados con adición:

- El primer factor, es el efecto de la sustitución, donde las resistencias mecánicas pueden disminuir debido a que las mezclas poseen menores cantidades de cemento. Este, es fácilmente evaluable, debido a que en el caso de que este factor sea predominante, y la adición incorporada no tenga ningún efecto sobre la resistencia de los morteros, las resistencias debería disminuir en la misma proporción que lo hace el contenido de cemento (10, 20 o 30%).
- El segundo factor, sería el efecto de la reacción puzolánica, debido a que este tipo de adiciones, van a ser capaces de reaccionar con el hidróxido cálcico liberado durante la hidratación del propio cemento portland, dando lugar a productos de hidratación con propiedades conglomerantes.

Ambos efectos coexisten, alcanzándose un equilibrio entre la disminución de las resistencias, por el menor contenido en cemento, y el aumento de resistencias por la formación de nuevos productos de hidratación, debidos a la reacción puzolánica, y teniendo importancia tanto el tipo de adición, como el porcentaje de sustitución.

Por tanto, el comportamiento mecánico de los morteros fabricados, se estudia atendiendo a ambos factores:

- Cuando el porcentaje de sustitución se mantiene constante, tal y como ha sido representado en las **Fig. 127** a **Fig. 129**, y el residuo empleado es la variable a tener en cuenta, resulta que, para todos los porcentajes de sustitución (10, 20 y 30%). Cuando el RCD W2 es incorporado en los cementos, las resistencias a compresión son superiores a los morteros elaborados con W1.

Esta tendencia está relacionada por el contenido de material cerámico mayor en el W2 con respecto al W1.

- Cuando en el cemento es incorporado un residuo con mayor actividad puzolánica (W2), para todos los porcentajes de sustitución, se confirma la mayor influencia del efecto de la reacción puzolánica, tal y como se refleja en las **Fig. 127** a **Fig. 129**, donde las resistencias mecánicas, en ninguno de los casos, disminuyen en la misma proporción que el porcentaje de sustitución, obteniéndose incluso resistencias a compresión superiores a las obtenidas para el mortero de referencia (incluso a 2 días de curado), cuando el porcentaje de sustitución es tan solo del 10%.
- Por otro lado, cuando es el residuo el que se mantiene constante a la hora de estudiar el comportamiento mecánico, el porcentaje de sustitución se convierte en la variable a tener en cuenta en el estudio

de las resistencias mecánicas. La comparativa se muestra en las Fig. 130 y Fig. 131, para los residuos W1 y W2 respectivamente.

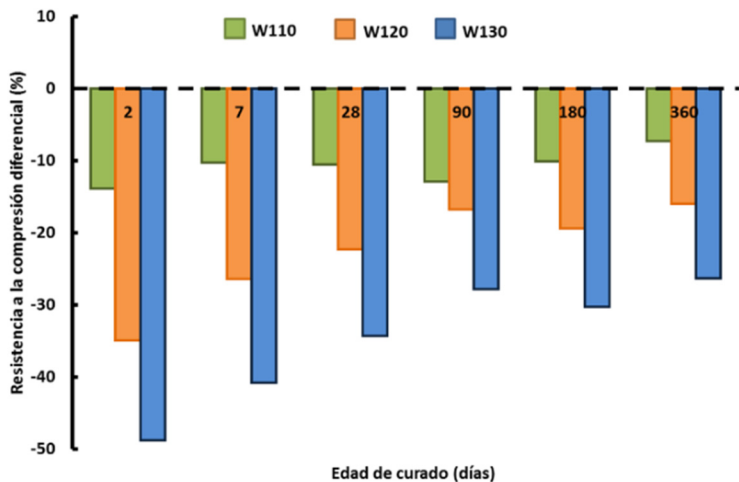


Fig. 130 Resistencia a la compresión diferencial de morteros fabricados con la adición de W1 en función del tiempo de curado

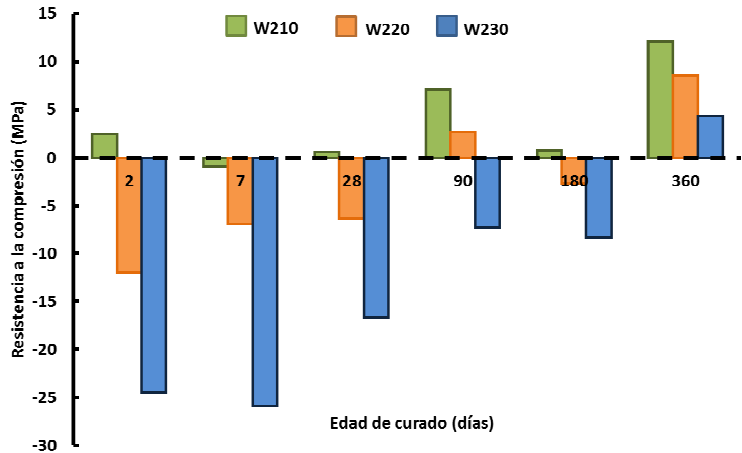


Fig. 131 Resistencia a la compresión diferencial de morteros fabricados con la adición de W2 en función del tiempo de curado

A medida que el porcentaje de sustitución aumenta en los cementos, las resistencias de los morteros disminuyen. Este hecho, es debido a la

predominancia que tiene el efecto de dilución cuando se incrementa el porcentaje de incorporación en los cementos.

Cuando el residuo adicionado no está formado completamente por material cerámico, y por consiguiente, por un residuo con menor actividad puzolánica (como se ha visto en la sección 2 del presente capítulo), predomina el efecto de dilución, lo que se ve reflejado, en disminuciones inferiores a los porcentajes de sustitución. Cuando el residuo presenta una mayor actividad puzolánica (W2), el efecto de la reacción puzolánica predomina frente al efecto de dilución, dando lugar a mayores resistencias a compresión, llegando a ser superiores a los 360 días de curado, para todos los porcentajes a las resistencias desarrolladas por el mortero de referencia.

Una vez comprobada la influencia que tienen tanto la naturaleza como los porcentajes de los residuos, se evaluó la conformidad con la normativa ¹ de estos cementos en cuanto a requisitos mecánicos se refiere. Para este propósito, y debido a la designación del cemento de referencia empleado (CEM I 42.5R), se tuvieron en cuenta las resistencias a compresión tanto a 2 días (resistencia iniciales) como a 28 días (resistencia normal), según la normativa vigente, y donde se establecen unos límites mínimos y máximos admisibles.

En las **Fig. 132** y **Fig. 133** se representan las resistencias a la compresión de los morteros fabricados con los nuevos cementos diseñados, y comparados con el mortero de referencia, para las edades de 2 y 28 días respectivamente. En ambas representaciones, en línea discontinua, se muestran los límites establecidos por la UNE – EN 197-1.

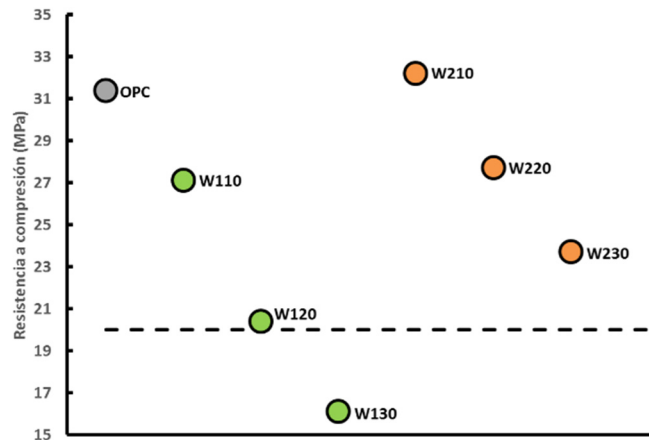


Fig. 132 Resistencias a compresión del mortero de referencia y de los morteros con 10, 20 y 30% a 2 días de curado

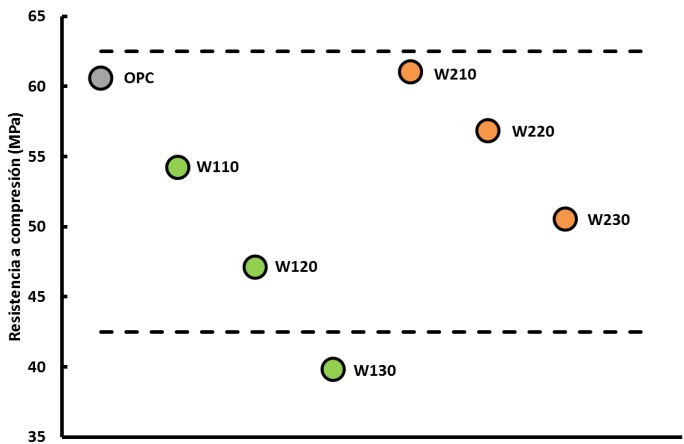


Fig. 133 Resistencias a compresión del mortero de referencia y de los morteros con 10, 20 y 30% a 28 días de curado

A la vista de las figuras, se puede establecer que, de los 6 nuevos cementos diseñados, únicamente el W130 no cumple con las especificaciones establecidas por la norma, quedándose fuera de los márgenes para ambas edades de curado.

Tal y como ha sido descrito anteriormente, los dos factores que influyen directamente en las resistencias mecánicas, efecto de sustitución y el de la

actividad puzolánica, vuelven a explicar el no cumplimiento de la norma para este nuevo cemento. Por un lado, un importante efecto de dilución, debido al elevado porcentaje de sustitución y a la menor actividad puzolánica de este residuo.

De esta manera, la designación de este nuevo cemento variaría ligeramente respecto a lo establecido en el apartado 1 de la presente sección. La nueva designación de W130, afectaría únicamente a la clase de resistencia, donde atendiendo a la UNE – EN 197-1, y teniendo en cuenta las resistencias obtenidas tras el ensayo mecánico de compresión, la nueva clase de resistencia pasaría de 42.5R a 32.5R, puesto que no alcanza la resistencia de 42.5 MPa para un tiempo de curado de 28 días, y debe catalogarse como 32.5, reduciéndose de esta manera, la resistencia a la compresión exigida por la normativa, para un tiempo de curado de 2 días.

La nueva designación de este cemento, conlleva unas nuevas especificaciones en cuanto a los tiempos de fraguado, donde para estos casos, el tiempo de inicio de fraguado, debe ser superior a 75 minutos, además, el límite en el contenido en sulfatos de un cemento con una clase de resistencia de 32.5R, se reduce a 3.5%, cumpliéndose ambos requisitos tanto físico como químico.

3.2.3 *Calor de hidratación. Método semi-adiabático*

Durante la hidratación del cemento, las reacciones que tienen lugar, poseen una naturaleza exotérmica, provocando el calentamiento de la masa de cemento. Esta variación de temperatura, tiene lugar desde los momentos iniciales del fraguado, hasta el endurecimiento, y puede ocasionar retracciones, fisuras y agrietamiento, lo que puede derivar en graves problemas en la durabilidad de las estructuras.

Cuanto mayor es la cantidad de cemento empleada, mayor es la importancia que adquiere el calor de hidratación, debido a esas reacciones exotérmicas sobre todo en hormigones en masa.

El estudio del calor de hidratación en morteros, se llevó a cabo mediante un método semi-adiabático, conocido como Calorimetría de Langavant, cuya metodología de ensayo, se encuentra recogida la normativa europea ²⁵.

Esta metodología, se basa en cuantificar el calor generado durante la reacción de hidratación del cemento empleando una botella aislante (Dewar) como calorímetro, tal y como se explicó detalladamente en el capítulo de metodologías de la presente Memoria (Capítulo III).

En el presente trabajo de investigación, se evaluó la influencia de la naturaleza y porcentajes de RCD posee en el calentamiento y en el calor de hidratación.

3.2.3.1 Calentamiento en los morteros

294

El calentamiento de los morteros, entendido como el incremento de temperatura experimentado por la masa de mortero durante su hidratación, es obtenido directamente durante el ensayo de calorimetría de Langavant, al medirse la temperatura alcanzada por el mortero en comparación con la referencia.

Sustituciones de 10 y 30% de RCD son analizadas en el presente apartado, las cuales representan dosificaciones extremas (inferior y superior), a las utilizadas en el apartado de resistencia.

En la **Fig. 134**, se muestra el calentamiento alcanzado por los morteros realizados con los cementos W1 y W2, comparados con el calentamiento experimentado por el mortero OPC.

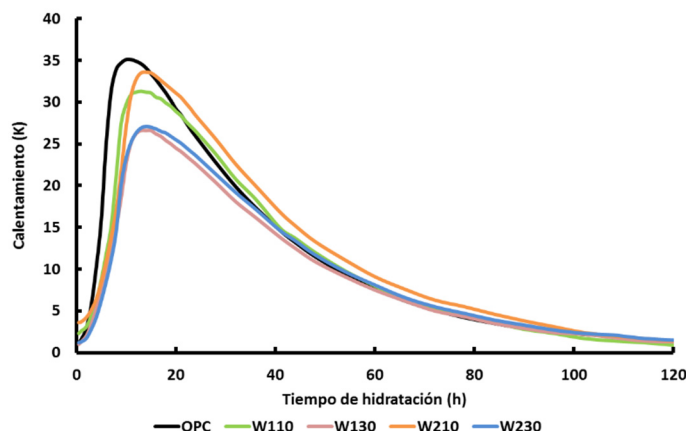


Fig. 134 Calentamiento alcanzado por los morteros diseñados

En la evaluación del calentamiento de los morteros se tuvieron en cuenta dos factores:

- Influencia del RCD incorporado

En las Fig. 135 y Fig. 136, se muestra el calentamiento desarrollado por los morteros, cuando el porcentaje de incorporación permanece constante, y por lo tanto, es posible evaluar la influencia que ejerce la adición RCD en comparación al mortero de referencia.

A la vista de las figuras, se observa como la incorporación de RCD, provoca un desplazamiento en el máximo del calentamiento, así como una disminución de la temperatura máxima alcanzada, en comparación con el OPC.

Por otro lado, la incorporación de distintos RCD, afecta de forma diferente al desarrollo del calentamiento de los morteros.

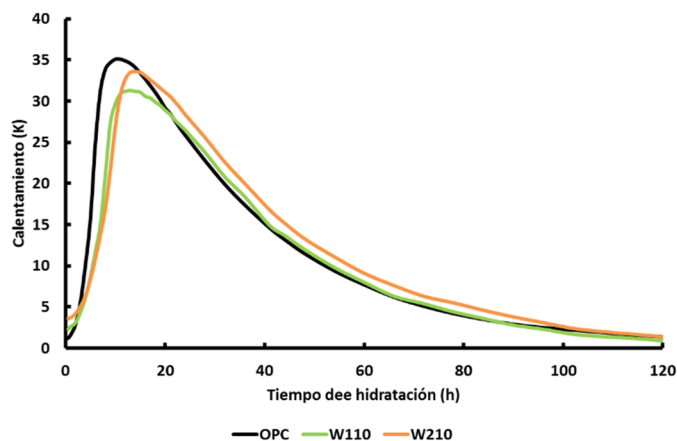


Fig. 135 Calentamiento alcanzado por los morteros amasados con 10% de RCD

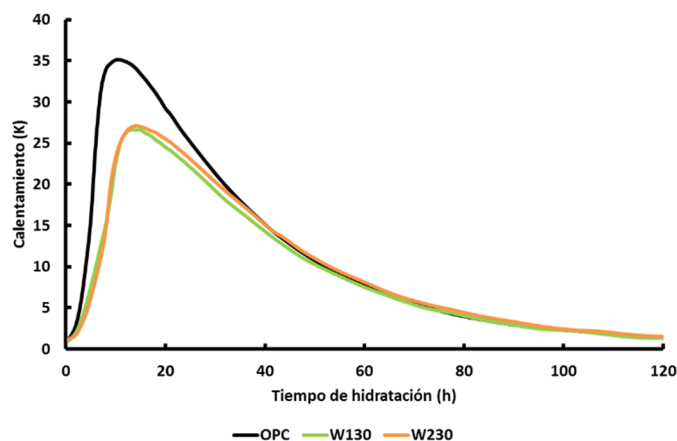


Fig. 136 Calentamiento alcanzado por los morteros amasados con 30% de RCD

- Influencia del porcentaje de RCD incorporado

Para la evaluación del segundo factor que afecta al calentamiento de los morteros, se representa en las Fig. 137 y Fig. 138.

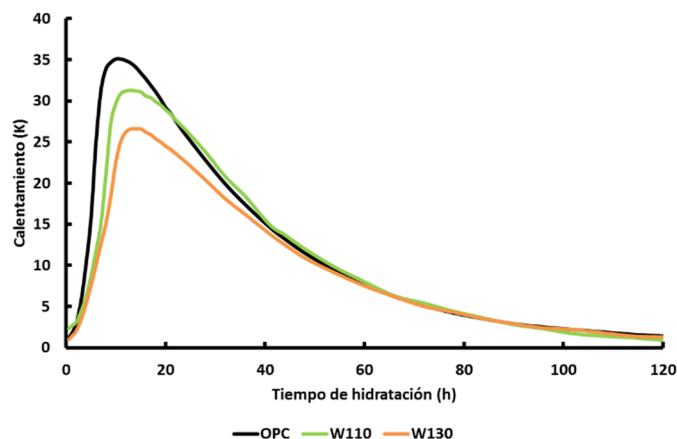


Fig. 137 Calentamiento alcanzado por los morteros amasados con W1

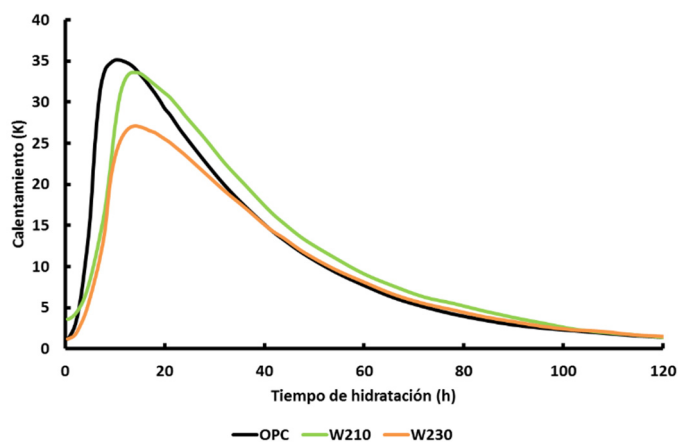


Fig. 138 Calentamiento alcanzado por los morteros amasados con W2

Es posible observar que el incremento en el porcentaje de incorporación de residuo en el cemento, provoca disminuciones en los calentamientos máximos alcanzados ²⁶⁻³⁰. Por otro lado, no se observan diferencias en el desplazamiento del máximo del calentamiento.

Estos comportamientos encontrados se pueden explicar en base a tres efectos, los cuales coexisten a lo largo de toda la reacción de hidratación, y por tanto, tendrán que ser tenidos en cuenta durante el presente estudio:

- El primer efecto a tener en cuenta, es el efecto de dilución, por el cual, el calor de hidratación decrece a medida que el porcentaje de cemento disminuye, consecuencia directa del menor contenido de cemento en los morteros, y que por tanto, hace decrecer las temperaturas alcanzadas durante la hidratación de este.
- El segundo y tercer efecto, están relacionados directamente con la adición incorporada en el cemento, y que en el caso de estudio, son los residuos de construcción y demolición.
 - Por un lado, el efecto filler ³¹⁻³⁴ que poseen las adiciones, que viene determinado por la actuación del material incorporado como centros de nucleación, favoreciendo la formación de productos de hidratación, y que a su vez, se ve beneficiado por la menor finura de estos materiales en comparación con el cemento empleado.
 - Por otro lado, la naturaleza puzolánica, de estas adiciones, reaccionando con el Ca(OH)_2 liberado por el cemento durante su hidratación, y que da lugar a nuevos productos de hidratación, que tienen como consecuencia reacciones exotérmicas.

Cabe destacar, que de los dos efectos debidos a la naturaleza del material incorporado en los cementos, el efecto de la actividad puzolánica, aunque presente desde el primer momento de la reacción de la hidratación del cemento, no posee una gran importancia, en comparación con el efecto filler, durante las primeras 24 horas de ensayo.

A modo de resumen, y de forma que la influencia del RCD incorporado y porcentaje de sustitución queden reflejados, se exponen en la **Tabla XXXII**, los tiempos a los cuales cada uno de los morteros alcanza el calentamiento máximo, y como consecuencia la diferencia existente entre el calentamiento alcanzado por el mortero de referencia y los morteros amasados con RCD.

Tabla XXXII Resumen de los datos extraídos del calentamiento de los morteros

Muestra	Tiempo (h)	Calentamiento máximo (K)	Disminución (%)
OPC	11	35.3	0
W110	13	31.3	11
W130	13	26.6	25
W210	14	33.6	5
W230	14	27.1	23

De la **Tabla XXXII**, es posible extraer que todos los morteros amasados con cementos con adición, alcanzan calentamientos máximos inferiores a los alcanzados por la referencia (OPC).

Al comparar ambos RCD, el incremento de temperatura que sufren los morteros donde W2 es incorporado, es superior al correspondiente a W1. Este hecho, va a estar asociado a las diferencias en cuanto a actividad puzolánica²⁸ que presentan los residuos, tal y como ha sido expuesto en capítulos anteriores de la presente Memoria.

Atendiendo al segundo factor (porcentaje de RCD en el cemento), es posible observar que para bajos porcentajes de sustitución (10%), existe un predominio de la actividad puzolánica de los residuos, debido a que el efecto filler, se considera constante (por ser la finura de ambos materiales muy similar), y el efecto de dilución es muy pequeño (10%), obteniéndose menores disminuciones para W210 que para W110. Por el contrario, cuando los porcentajes de sustitución se incrementan (30%), el efecto de la dilución cobra más importancia, siendo las disminuciones en los calentamientos comparables (25 y 23 K para W130 y W230 respectivamente).

Sánchez de Rojas y col.²⁶, Frías y col.²⁷, Lomas y col.²⁹ y Rodríguez y col.³⁰ han mostrado que la introducción de diferentes residuos en diferentes porcentajes, influye en el calentamiento, donde las temperaturas alcanzadas, dependen de la actividad puzolánica de los materiales²⁸.

3.2.3.2 Calor de hidratación de los morteros

Las representaciones del calor de hidratación, como transformación del calentamiento a través de la ecuación **(m)**, descrita en el capítulo correspondiente a técnicas instrumentales y metodologías de ensayo de la presente Memoria, se emplean para la evaluación de la influencia de la adición de RCD ejerce sobre el calor desprendido a lo largo de la hidratación del cemento.

Para la evaluación del calor de hidratación desarrollado por los morteros, y con la finalidad de clarificar los resultados obtenidos, el ensayo se divide en 3 etapas.

La primera, que comprende las primeras 3 horas de reacción, la segunda etapa, el periodo comprendido entre las 3 y las 24 horas, y una tercera etapa, comprendida desde las 24 hasta las 120 horas que finaliza el ensayo.

Al ser el calor de hidratación consecuencia directa del calentamiento experimentado sufrido por los morteros, se estudia de forma análoga a como se llevó a cabo el estudio del calentamiento, es decir, para porcentajes de incorporación de RCD (W1 y W2), de un 10 y 30% (**Fig. 139**).

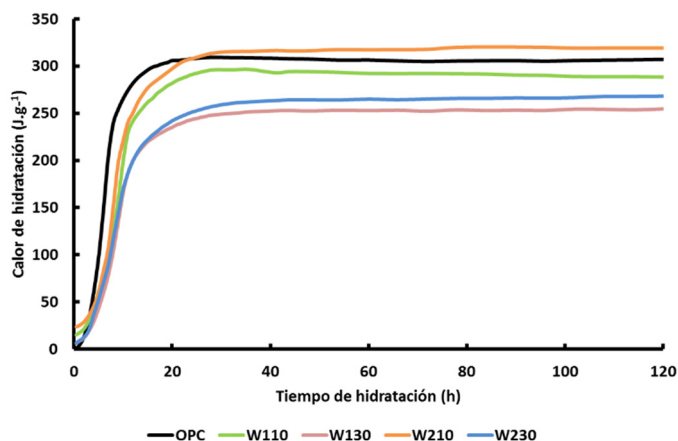


Fig. 139 Evolución del calor de hidratación desarrollado por los morteros bajo estudio

3.2.3.2.1 Primera etapa en la hidratación

Tal y como ha sido mencionado con anterioridad, la primera etapa en la que se va a evaluar el calor de hidratación, es la que comprende las primeras 3 horas de ensayo.

En las Fig. 140 y Fig. 141, se muestran respectivamente, la evolución del calor de hidratación durante la primera etapa del ensayo correspondiente a los morteros W1 y W2.

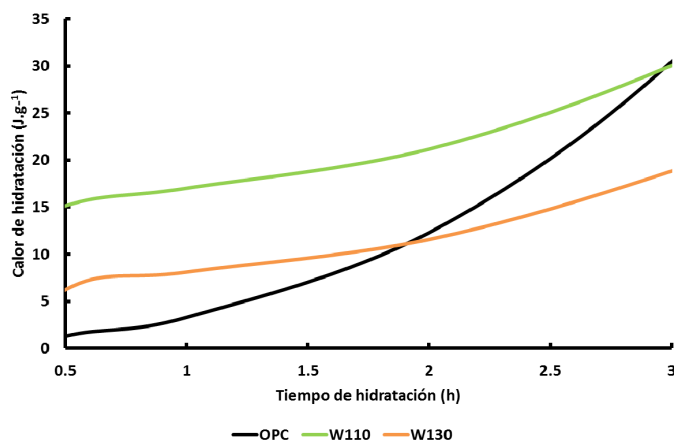


Fig. 140 Evolución del calor de hidratación desarrollado por los morteros W1 durante la primera etapa de la hidratación

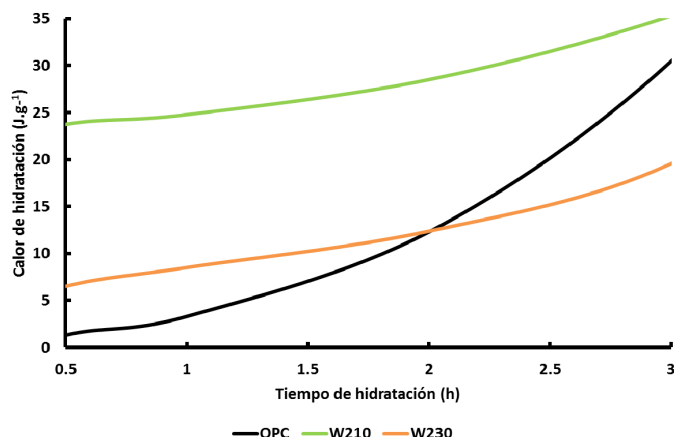


Fig. 141 Evolución del calor de hidratación desarrollado por los morteros W2 durante la primera etapa de la hidratación

A la vista de los resultados se refleja que el calor de hidratación desarrollado por los morteros depende en gran medida, tanto de la incorporación de residuos de construcción y demolición, como del porcentaje en el que estos son incorporados.

De esta manera, a lo largo de las primeras 3 horas de ensayo, se observa que los morteros con adiciones desarrollan mayores calores de hidratación, en comparación con el mortero de referencia. Este comportamiento viene determinado por la naturaleza de la adición y no por el efecto de la dilución, debido a que el resultado obtenido, es un incremento del calor de hidratación como resultado de que tanto el efecto filler como de la reacción puzolánica son predominantes en estas primeras horas de hidratación.

Manteniendo constante el porcentaje de incorporación de residuo, y por tanto, llevando a cabo la comparativa entre los dos RCD incorporados, se observa que porcentajes de solo 10% de incorporación, es el mortero W210 el que desarrolla mayor calor de hidratación (**Fig. 142**) que el mortero W110, debido a la mayor actividad puzolánica del residuo ^{29, 30, 35, 36}.

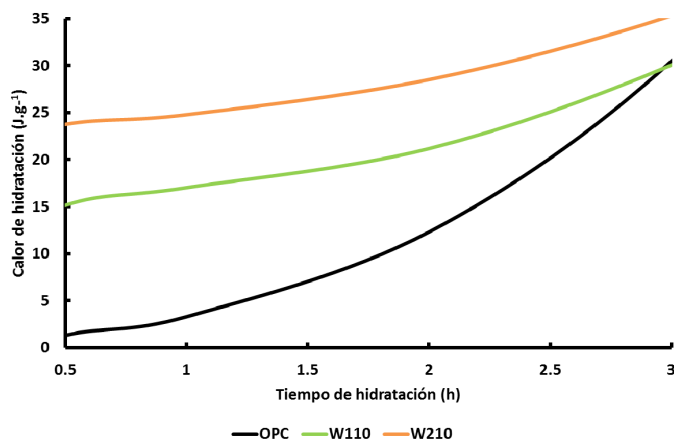


Fig. 142 Evolución del calor de hidratación desarrollado por los morteros con un 10% de RCD durante la primera etapa de la hidratación

Cuando el porcentaje incorporado aumenta hasta el 30%, el efecto de dilución incrementa su importancia ^{28, 37}, es este el motivo por el cual se observándose que los calores de hidratación desarrollados por W130 y W230, durante las 3 primeras horas (Fig. 143), aunque siendo superiores al mortero de referencia, estas diferencias disminuyen en comparación con los porcentajes del 10%.

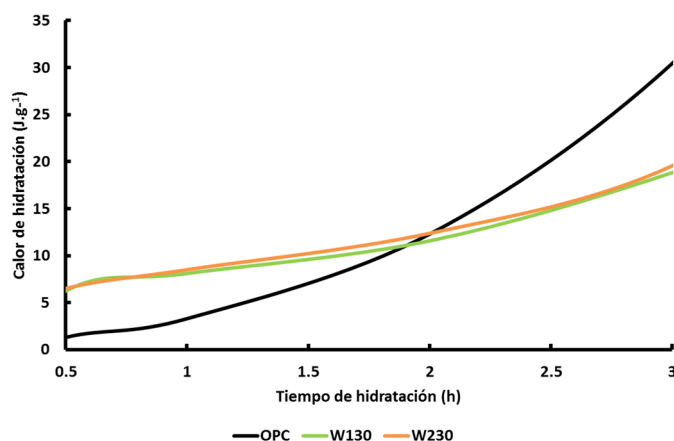


Fig. 143 Evolución del calor de hidratación desarrollado por los morteros con un 30% de RCD durante la primera etapa de la hidratación

3.2.3.2.2 Segunda etapa de la hidratación

Esta etapa, se encuentra comprendida entre las 3 y las 24 horas de ensayo, mostrándose la evolución del calor de hidratación (**Fig. 144** y **Fig. 145**) para los morteros de cemento elaborados con W1 y W2.

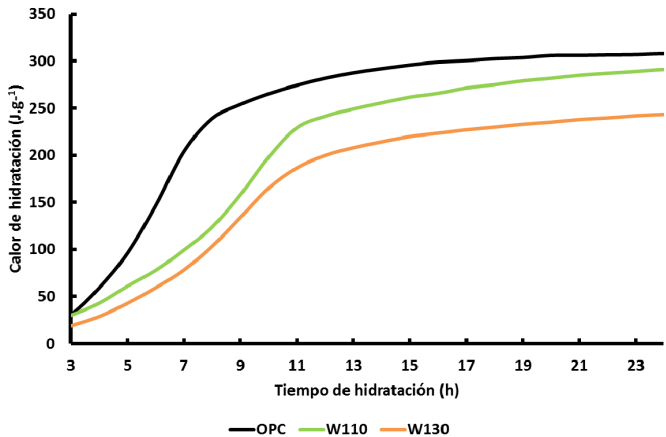


Fig. 144 Evolución del calor de hidratación desarrollado por los morteros W1 durante la segunda etapa de la hidratación

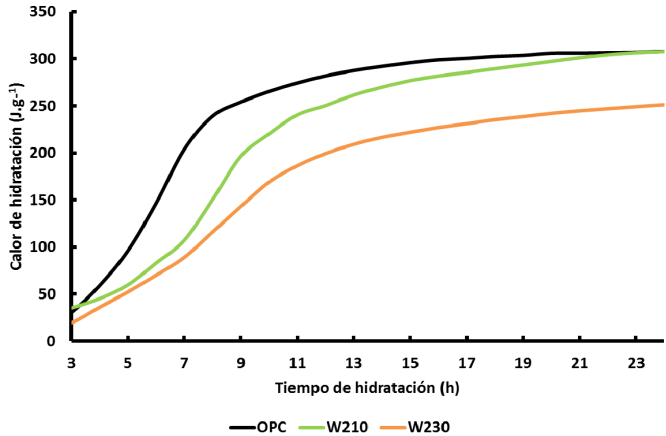


Fig. 145 Evolución del calor de hidratación desarrollado por los morteros W2 durante la segunda etapa de la hidratación

Durante esta segunda etapa, el calor de hidratación desarrollado por todos los morteros amasados con cementos con adición, es inferior al desarrollado por el mortero de referencia. Este hecho confirma el predominio del efecto de dilución sobre la naturaleza puzolánica del residuo por este motivo, a medida que el porcentaje de residuo aumenta, el calor de hidratación disminuye.

Para un porcentaje de sustitución fijo, donde será posible observar la posible influencia que la naturaleza del material ejerce sobre el calor de hidratación. De esta manera, en las **Fig. 146** y **Fig. 147**, se muestra la evolución de esta propiedad cuando se estudian incorporaciones del 10 y el 30% respectivamente.

Al comparar la incorporación de los dos residuos RCD cuando el porcentaje es igual en ambos casos, se puede observar las siguientes observaciones:

1) cuando el porcentaje de incorporación es del 30% al cemento, se observa un predominio del efecto de dilución, que las diferencias existentes en cuanto a la actividad puzolánica de ambos residuos, no tiene apenas influencia. Como resultado de ello, la evolución de los, calores de hidratación son prácticamente iguales hasta las 24 horas de ensayo, y 2) cuando el efecto de la dilución (10%) se observa que las diferencias encontradas en cuanto a actividad puzolánica cobran mayor importancia a partir de las 11 horas de ensayo. A partir de esta edad, donde se observa un incremento en los valores del calor de hidratación correspondiente al mortero de cemento con mayor actividad puzolánica (W210).

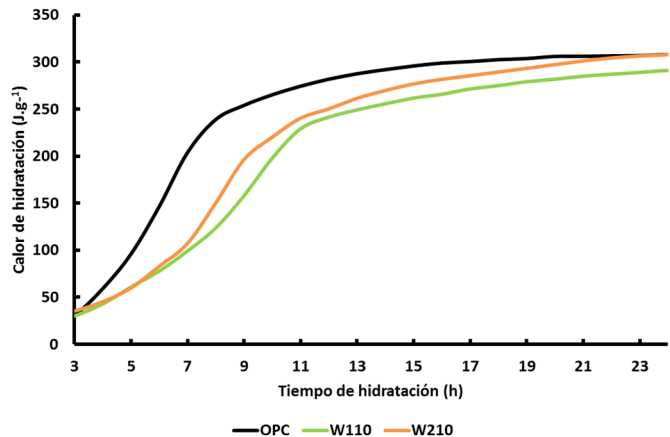


Fig. 146 Evolución del calor de hidratación desarrollado para los morteros con un 10% de RCD durante la segunda etapa de la hidratación

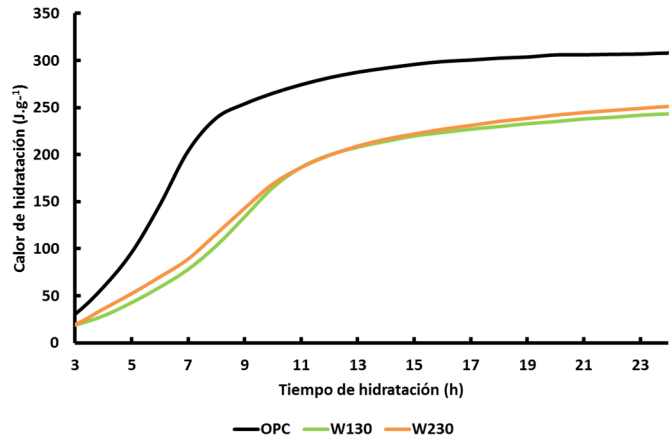


Fig. 147 Evolución del calor de hidratación desarrollado para los morteros con un 30% de RCD durante la segunda etapa de la hidratación

3.2.3.2.3 Tercera etapa de la hidratación

Dicha etapa, comprendida entre las 24 y el final del ensayo (120 horas), queda reflejada en las **Fig. 148** y **Fig. 149**, donde se representa la evolución del calor de hidratación para morteros de cementos con W1 y W2.

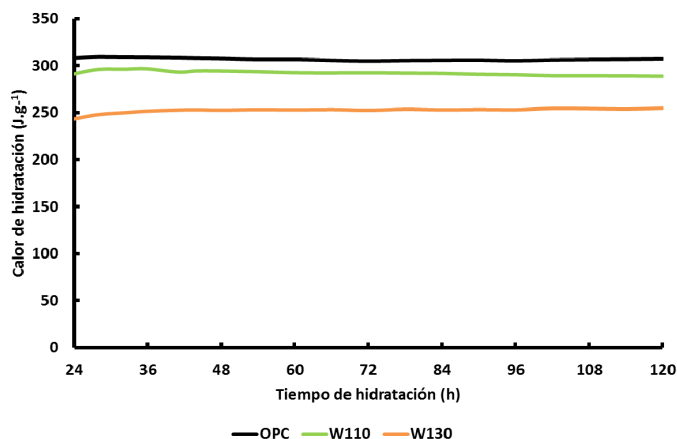


Fig. 148 Evolución del calor de hidratación desarrollado para los morteros W1 durante la tercera etapa de la hidratación

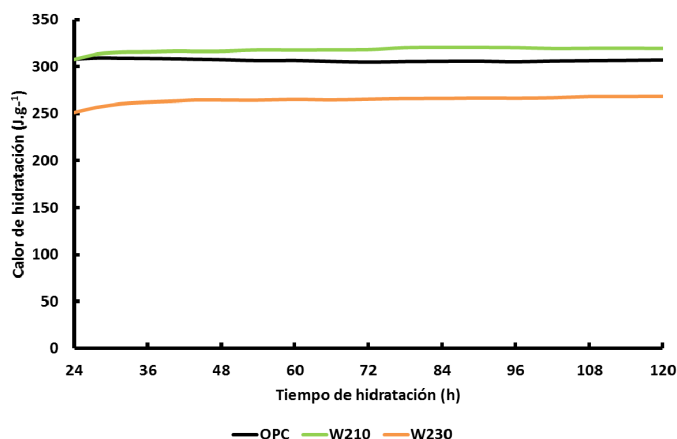


Fig. 149 Evolución del calor de hidratación desarrollado para los morteros W2 durante la tercera etapa de la hidratación

De la misma forma que en las etapas previamente expuestas anteriormente, la incorporación de W1 y W2 refleja que a medida que aumenta el porcentaje de sustitución el calor de hidratación decrece en ambos cementos mezcla.

Las **Fig. 150** y **Fig. 151** muestran las evoluciones del calor de hidratación para 10 y 30% de sustitución de cemento por RCD.

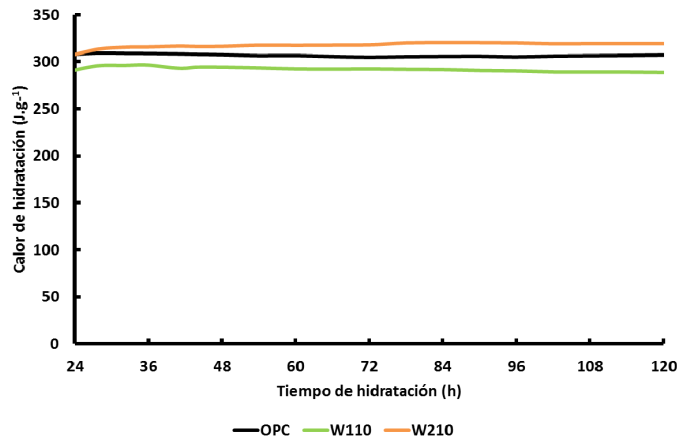


Fig. 150 Evolución del calor de hidratación desarrollado para los morteros con un 10% de RCD durante la tercera etapa de la hidratación

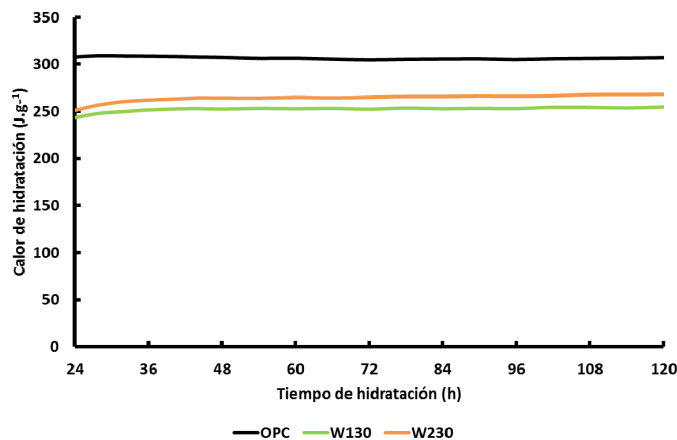


Fig. 151 Evolución del calor de hidratación desarrollado para los morteros con un 30% de RCD durante la tercera etapa de la hidratación

Con este tipo de representación comparativa, se detectar claramente el efecto que la actividad puzolánica ejerce sobre el calor de hidratación, pudiéndose observar, indistintamente del porcentaje de incorporación, que los morteros con el residuo W2 los que desarrollan mayores calores de hidratación.

Además, para bajos porcentajes de residuo, donde el efecto de dilución ejerce menor influencia, se observa un mayor dominio de la actividad puzolánica de

los residuos. Así, W210 presenta no solo calores de hidratación superiores a los de W110, sino también al desarrollado por el mortero de referencia.

Cuando el porcentaje de sustitución aumenta hasta el 30%, el efecto de la actividad puzolánica se ve contrarrestado por un mayor efecto de dilución, al haberse sustituido un 30% de cemento por el RCD, dando lugar a calores de hidratación menores que el mortero de referencia.

Estos resultados encontrados para los RCD están de acuerdo con investigaciones previas llevadas a cabo con otros residuos industriales (humo de sílice, ceniza volante, roca opalina o metacaolín) ^{35, 36, 38–40}.

De acuerdo a la normativa vigente sobre el calor de hidratación en cementos comunes se identifican de bajo calor de hidratación cuando no superan el valor característico de 270 J.g⁻¹ a 41h (UNE – EN 197-1: 2011) ¹, o de muy bajo calor de hidratación (UNE – EN 14216: 2005) ⁴¹, cuando el valor característico no supera los 220 J.g⁻¹).

De acuerdo a estas especificaciones de los valores de calor de hidratación y a los resultados obtenidos en la presenta trabajo de investigación (**Tabla XXXIII y Fig. 152**).

Tabla XXXIII Calor de hidratación correspondiente a los morteros elaborados a la edad de 41 horas

Cemento	Calor de Hidratación (J.g ⁻¹)
OPC	308.29
W110	292.99
W130	252.69
W210	316.52
W230	263.48

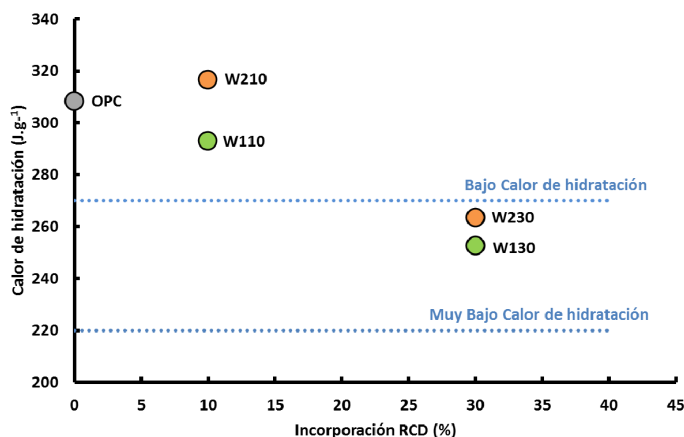


Fig. 152 Calor de hidratación a las 41 horas de ensayo para los morteros estudiados

Se pone de manifiesto que, solo los morteros con 30% de sustitución pueden considerarse como cementos de bajo calor de hidratación, por presentar valores característicos inferiores a 270 J.g^{-1} .

A la vista de los resultados y conociendo que el residuo W2 es el más desfavorable desde el punto de vista de calor de hidratación, la investigación se extendió hasta porcentajes de sustitución hasta 70% con el objetivo, de completar el estudio sobre la influencia que el porcentaje de RCD ejerce sobre el calentamiento y calor de hidratación a 41 horas, y comparable con estudios realizados por otros autores, donde porcentajes análogos de ceniza volante fueron incorporados ²⁶.

En la Fig. 153, se muestra el calentamiento de los morteros elaborados con W2 y su comparación con el mortero de referencia.

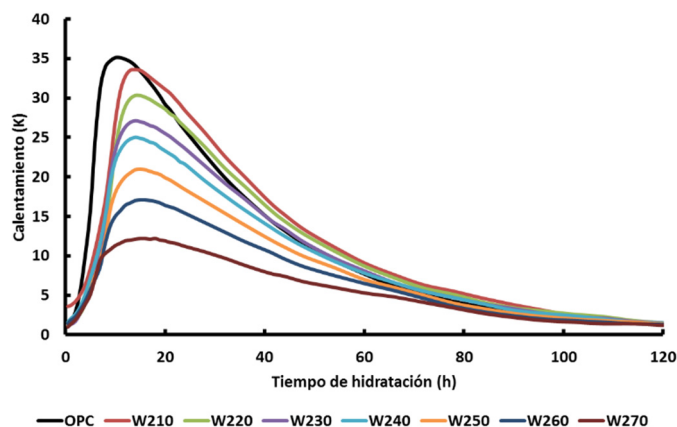


Fig. 153 Calentamiento alcanzado por los morteros amasados con W2 entre el 10 y el 70%

A la vista de las curvas de calentamiento, se corrobora que a medida que el porcentaje de sustitución aumenta, la temperatura máxima alcanzada disminuye. Este efecto es claramente observado en la **Fig. 154**, donde se representa la relación existente entre la incorporación de RCD y la disminución de calentamiento máximo alcanzado en relación con el mortero de referencia.

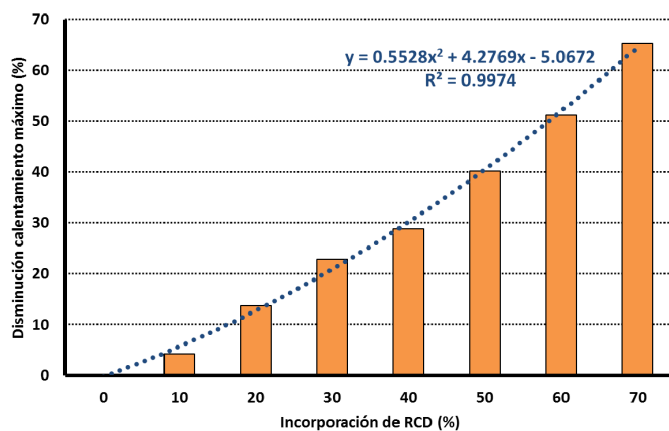


Fig. 154 Evolución de la disminución del calentamiento en función del RCD (%)

Esta disminución del calentamiento no posee una dependencia lineal con el porcentaje de incorporación de residuo, ya que los valores se ajustan a una ecuación de segundo grado.

Con respecto a la evaluación del calor de hidratación a 41 horas de hidratación (**Fig. 155**), queda reflejado que el calor de hidratación para este tiempo de ensayo, no posee una dependencia lineal directa con el porcentaje de sustitución, de la misma forma que ha sido expuesto para las disminuciones en los calentamientos máximos alcanzados.

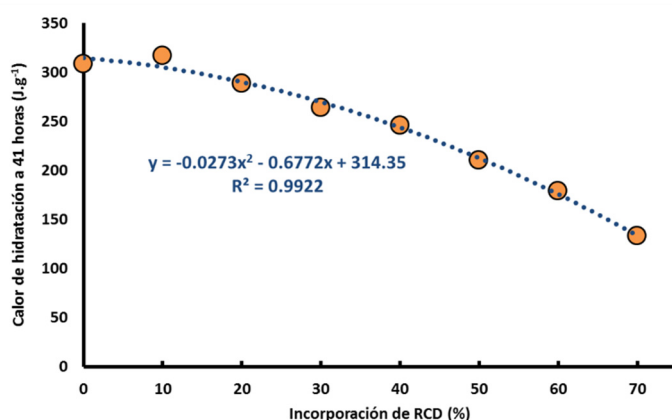


Fig. 155 Calor de hidratación a las 41 horas de ensayo para los morteros amasados con W2

A la vista de los valores representados en dicha figura, y en base a la normativa vigente, los cementos con incorporaciones de residuo W2 en un 30 y 40%, pueden ser considerados como cementos de bajo calor de hidratación; mientras que porcentajes entre 50 y 70% de sustitución, pueden ser considerados como cementos de muy bajo calor de hidratación.

4 Conclusiones parciales

En base a la normativa europea vigente:

- Los cementos diseñados, pueden designarse como CEM II/A – Q (incorporación de 10 y 20% de RCD) o como CEM II/B – Q y CEM IV/A si el porcentaje de sustitución es del 30%.
- El contenido de cloruros y sulfatos en los nuevos cementos es inferior al recogido en la normativa (inferiores a 4 y 0.1 % respectivamente), consiguiendo reducir el contenido de sulfatos del OPC.
- Los cementos donde se incorpora W2 como adición, pueden ser considerados como puzolánicos por cumplir al cumplir el ensayo de Fratini a los 8 días. Por el contrario W120 y W130 no pueden considerarse como puzolánicos (CEM IV/A) por no cumplir el ensayo, y se considerarían cementos CEM II/A – Q y CEM II/B – Q respectivamente.
- La puzolanicidad en sistemas RCD/cemento va a depender por un lado del contenido en material cerámico en el RCD, y por tanto del contenido de óxidos ácidos (SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3) y por otro lado, del porcentaje de sustitución de cemento por RCD. La unión de ambos factores hace que W230 tenga mejor comportamiento puzolánico que W220.
- La incorporación de RCD en los cementos, provocan el aumento en el agua de consistencia normal, siendo esta superior, cuando se incorpora W2 debido a su mayor contenido cerámico, el mayor incremento en el agua de consistencia normal supone un 9% respecto a la del OPC.

- Los tiempos de inicio de fraguado, en todos los cementos estudiados son superiores a 60 minutos, requisito exigido por la normativa europea.
- La incorporación de RCD, no dio lugar a cementos expansivos.
- Con la incorporación de RCD, se observan escurrimientos inferiores que para el OPC. Siendo menores, a medida que el porcentaje de incorporación aumenta y para residuos con mayor contenido cerámico y por tanto, mayor agua de consistencia normal, pero para todos los cementos, la trabajabilidad fue la correcta, no siendo necesario la utilización de aditivos plastificantes.
- La evolución de las resistencias a flexotracción y compresión de todos los cementos siguen una tendencia lógica: Aumento de resistencias con el transcurso del tiempo de curado.
- Los mayores valores de resistencias a flexotracción encontrados para W210, se pudieron relacionar con la naturaleza de las fases hidratadas formadas con la incorporación de una adición puzolánica dando lugar a mayor plasticidad y flexibilidad de los morteros.
- Se observó que dos factores coexistían a la hora de evaluar el comportamiento mecánico de los morteros: efecto de dilución (sustitución de RCD en el cemento) y efecto de la actividad puzolánica.
 - Cuando el porcentaje de sustitución permanece constante, la mayor actividad puzolánica de W2 frente a W1 provoca mejor comportamiento en W210, W220 y W230.
 - Cuando el residuo permanece constante, a medida que el porcentaje de sustitución aumenta, las resistencias mecánicas disminuyen.

- En todos los casos, se observaron mejores comportamientos mecánicos para cementos en los que se incorporaba W2, debido a su mayor actividad puzolánica.
- A modo de ejemplo, a 28 días de curado, la incorporación de 20% de W1 da lugar a una disminución del 23% en la resistencia a compresión, mientras que si es W2 el RCD incorporado, la disminución es solo del 7%.
- Todas las dosificaciones realizadas con W2 cumplen con la normativa europea vigente en relación a las resistencias mecánicas para cementos de clase de resistencia 42.5 R.
- La incorporación de W1 en un 10 y un 20%, cumple con la normativa europea, pudiendo considerarse W110 y W120 como cementos con una clase de resistencia de 42.5R. Sin embargo una sustitución mayor (30%), origina una disminución en la clase de resistencia pasando a ser 32.5R.
- La incorporación de RCD disminuye los calentamientos máximos alcanzados durante la hidratación del cemento entre un 5 y un 25 %.
- La incorporación de RCD con mayor actividad puzolánica provoca menores disminuciones de la temperatura máxima alcanzada por los morteros durante su hidratación.
- Al igual que para el comportamiento mecánico, el calor de hidratación, está afectado por dos efectos, el de dilución y el de incorporación del RCD (efecto filler y de actividad puzolánica).
- Para todos los cementos estudiados, a mayor actividad puzolánica del residuo, mayores calores de hidratación desarrollados y mayores temperaturas alcanzadas, como consecuencia del carácter exotérmico de la reacción puzolánica. Sin embargo, al aumentar el porcentaje de incorporación, disminuye el calor de hidratación y la

temperatura máxima alcanzada, debido al predominio del grado de sustitución de cemento, sobre la acción puzolánica.

- El resultado de los efectos de dilución y puzolánico provoca que no exista una relación directa entre el porcentaje de incorporación de RCD y la disminución del calor desarrollado en el proceso de hidratación del cemento.
- A la vista de los resultados obtenidos, porcentajes de incorporación del 30% cumplen con la normativa para cementos de bajo calor de hidratación, y para porcentajes superiores al 40%, podrían ser considerados en base a la normativa, como cementos de muy bajo calor de hidratación pudiéndose emplear para la producción de hormigón en masa minimizando las consecuencias que el calor desprendido durante la hidratación del cemento puede tener sobre la durabilidad de las construcciones.

5 Bibliografía

- ¹ AENOR, Cement Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements, (2011).
- ² AENOR, Method of testing cement. Part 5: Pozzolanicity test for pozzolanic cement, (2011).
- ³ G. Baronio and L. Binda, “Study of the pozzolanicity of some bricks and clays,” *Constr. Build. Mater.*, **11** [1] 41–46 (1997).
- ⁴ Sánchez de Rojas, Frias, Rivera, Escorihuela, and Marín, “Research about the pozzolanic activity of waste materials from calcined clay,” *Mater. Constr.*, **51** [261] 45–52 (2001).
- ⁵ S. Martínez-Ramírez, M.T. Blanco-Varela, I. Ereña, and M. Gener, “Pozzolanic reactivity of zeolitic rocks from two different Cuban deposits: Characterization of reaction products,” *Appl. Clay Sci.*, **32** [1–2] 40–52 (2006).
- ⁶ A. Tironi, C.C. Castellano, V.L. Bonavetti, M.A. Trezza, A.N. Scian, and E.F. Irassar, “Kaolinitic calcined clays – Portland cement system: Hydration and properties,” *Constr. Build. Mater.*, **64** 215–221 (2014).
- ⁷ M. Berra, T. Mangialardi, and A.E. Paolini, “Reuse of woody biomass fly ash in cement-based materials,” *Constr. Build. Mater.*, **76** 286–296 (2015).
- ⁸ N. Kabay, M.M. Tufekci, A.B. Kizilkanat, and D. Oktay, “Properties of concrete with pumice powder and fly ash as cement replacement materials,” *Constr. Build. Mater.*, **85** 1–8 (2015).
- ⁹ B. Felekoğlu, S. Türkel, and H. Kalyoncu, “Optimization of fineness to maximize the strength activity of high-calcium ground fly ash – Portland cement composites,” *Constr. Build. Mater.*, **23** [5] 2053–2061 (2009).

- 10 M. Öner, K. Erdoğan, and A. Günlü, “Effect of components fineness on strength of blast furnace slag cement,” *Cem. Concr. Res.*, **33** [4] 463–469 (2003).
- 11 S. Ferreiro, M. Frías, R. Vigil de la Villa, and M.I. Sánchez de Rojas, “The influence of thermal activation of art paper sludge on the technical properties of blended Portland cements,” *Cem. Concr. Compos.*, **37** 136–142 (2013).
- 12 E. Ghiasvand, A.A. Ramezaniapour, and A.M. Ramezaniapour, “Effect of grinding method and particle size distribution on the properties of Portland-pozzolan cement,” *Constr. Build. Mater.*, **53** 547–554 (2014).
- 13 AENOR, Method of testing cement. Part 3: Determination of setting times and volume stability, (2009).
- 14 G.A. Rao, “Investigations on the performance of silica fume-incorporated cement pastes and mortars,” *Cem. Concr. Res.*, **33** [11] 1765–1770 (2003).
- 15 Ş. Targan, A. Olgun, Y. Erdogan, and V. Sevinc, “Influence of natural pozzolan, colemanite ore waste, bottom ash, and fly ash on the properties of Portland cement,” *Cem. Concr. Res.*, **33** [8] 1175–1182 (2003).
- 16 B. Uzal and L. Turanli, “Studies on blended cements containing a high volume of natural pozzolans,” *Cem. Concr. Res.*, **33** [11] 1777–1781 (2003).
- 17 L. Turanli, B. Uzal, and F. Bektas, “Effect of material characteristics on the properties of blended cements containing high volumes of natural pozzolans,” *Cem. Concr. Res.*, **34** [12] 2277–2282 (2004).
- 18 L. Turanli, B. Uzal, and F. Bektas, “Effect of large amounts of natural pozzolan addition on properties of blended cements,” *Cem. Concr. Res.*, **35** [6] 1106–1111 (2005).
- 19 G. Kakali, S. Tsivilis, E. Aggeli, and M. Bati, “Hydration products of C3A, C3S and Portland cement in the presence of CaCO₃,” *Cem. Concr. Res.*, **30** [7] 1073–1077 (2000).
- 20 T. Sato and J.J. Beaudoin, “Effect of nano-CaCO₃ on hydration of cement containing supplementary cementitious materials,” *Adv. Cem. Res.*, **23** [1] 33–43 (2011).

- ²¹ D.P. Bentz, T. Sato, I. de la Varga, and W.J. Weiss, “Fine limestone additions to regulate setting in high volume fly ash mixtures,” *Cem. Concr. Compos.*, **34** [1] 11–17 (2012).
- ²² AENOR, Method of testing cement. Part 1: Determination of strength, (2005).
- ²³ F. Soria Santamaría, “Las puzolanas y el ahorro energético en los materiales de construcción,” *Mater. Constr.*, **33** [190-191] 69–84 (1983).
- ²⁴ Sánchez de Rojas, Frías, Rodríguez, and Rivera, “Durability of Blended Cement Pastes Containing Ceramic Waste as a Pozzolanic Addition,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **97** [5] 1543–1551 (2014).
- ²⁵ AENOR, Method of testing cement. Part 9: Determination of the heat of hydration. Semiadiabatic method, (2011).
- ²⁶ Sánchez de Rojas, Luxán, Frías, and García, “The influence of different additions on portland cement hydration heat,” *Cem. Concr. Res.*, **23** [1] 46–54 (1993).
- ²⁷ M. Frías, M.I.S. de Rojas, and J. Cabrera, “The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars,” *Cem. Concr. Res.*, **30** [2] 209–216 (2000).
- ²⁸ J. Bai and S. Wild, “Investigation of the temperature change and heat evolution of mortar incorporating PFA and metakaolin,” *Cem. Concr. Compos.*, **24** [2] 201–209 (2002).
- ²⁹ M.G. de Lomas, M.I.S. de Rojas, and M. Frías, “Pozzolanic reaction of a spent fluid catalytic cracking catalyst in FCC-cement mortars,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, **90** [2] 443–447 (2007).
- ³⁰ O. Rodríguez, M. Frías, and M.I.S. de Rojas, “Influence of the calcined paper sludge on the development of hydration heat in blended cement mortars,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, **92** [3] 865–871 (2008).

- ³¹ I. Soroka and N. Setter, “The effect of fillers on strength of cement mortars,” *Cem. Concr. Res.*, **7** [4] 449–456 (1977).
- ³² H F W Taylor, *Cement Chemistry*. Thomas Telford Ltd, 1997.
- ³³ H. Moosberg-Bustnes, B. Lagerblad, and E. Forssberg, “The function of fillers in concrete,” *Mater. Struct.*, **37** [2] 74–81 (2004).
- ³⁴ F. Pacheco-Torgal, S. Jalali, J. Labrincha, and V. M. John (eds.), *Eco-Efficient Concrete*. Woodhead Publishing, 2013.
- ³⁵ Sánchez de Rojas and Frías, “The pozzolanic activity of different materials, its influence on the hydration heat in mortars,” *Cem. Concr. Res.*, **26** [2] 203–213 (1996).
- ³⁶ E.-H. Kadri, S. Kenai, K. Ezziane, R. Siddique, and G. De Schutter, “Influence of metakaolin and silica fume on the heat of hydration and compressive strength development of mortar,” *Appl. Clay Sci.*, **53** [4] 704–708 (2011).
- ³⁷ E.-H. Kadri and R. Duval, “Hydration heat kinetics of concrete with silica fume,” *Constr. Build. Mater.*, **23** [11] 3388–3392 (2009).
- ³⁸ Sánchez de Rojas, Frías, and Rivera, “Studies about the heat of hydration developed in mortars with natural and by-product materials,” *Mater. Constr.*, **50** [260] 39–48 (2000).
- ³⁹ D.G. Snelson, S. Wild, and M. O’Farrell, “Heat of hydration of Portland Cement–Metakaolin–Fly ash (PC–MK–PFA) blends,” *Cem. Concr. Res.*, **38** [6] 832–840 (2008).
- ⁴⁰ C. Medina, P.F.G. Banfill, M.I. Sánchez de Rojas, and M. Frías, “Rheological and calorimetric behaviour of cements blended with containing ceramic sanitary ware and construction/demolition waste,” *Constr. Build. Mater.*, **40** 822–831 (2013).
- ⁴¹ AENOR, *Cementos con características adicionales. Parte 3: Cementos de bajo calor de hidratación*, (2001).

Sección 7

ENSAYOS DE DURABILIDAD EN PASTAS DE CEMENTO

En la presente sección, se lleva a cabo el estudio del comportamiento de los nuevos cementos preparados con los residuos de construcción y demolición frente a la acción de diferentes medios agresivos, con el fin de analizar de una forma acelerada las condiciones a las que este tipo de matrices cementantes pueden estar expuestas a lo largo de su vida útil.

Los ensayos de durabilidad se centraron en:

- Inmersión de las probetas de pasta de cemento en disoluciones agresivas (cloruros, sulfatos y agua de mar).
- Exposición acelerada de las pastas de cemento a una corriente de 100% de CO₂.

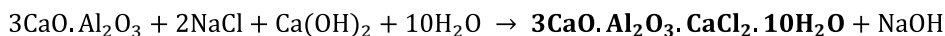
1 Durabilidad de pastas de cemento frente a disoluciones agresivas

Para este estudio, se llevó a cabo mediante la metodología de Köch-Steinegger ¹, detallada en el capítulo correspondiente a las técnicas instrumentales y metodologías de ensayo.

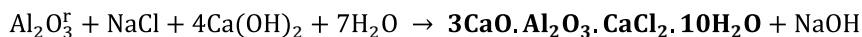
La preparación de las probetas de pasta de cemento (OPC, W130 y W230) y de las disoluciones agresivas (cloruro sódico, agua de mar y sulfato sódico) han sido detalladas con anterioridad en las metodologías de ensayo.

Diferentes autores, han puesto en evidencia, los productos formados a partir de pastas de cemento bajo la acción de los agentes agresivos mencionados con anterioridad.

De esta manera, la fase principal del **ataque de cloruro sódico** en las matrices cementantes es la sal de Friedel ² y formada tanto a partir del aluminato tricálcico procedente del cemento ^{3, 4}, como del óxido de aluminio reactivo de las puzolanas (RCD) ⁵ según las reacciones **(q)** y **(r)**:

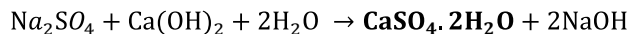


(q) Obtención de sal de Friedel a partir del C₃A



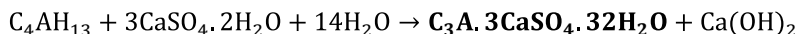
(r) Obtención de sal de Friedel a partir del Al₂O₃ reactivo

Durante el **ataque de sulfatos**, dos son las fases hidratadas formadas principalmente: yeso a partir de la portlandita, y los sulfatos procedentes de la disolución en las que están sumergidas las probetas, según la reacción **(s)**⁶:

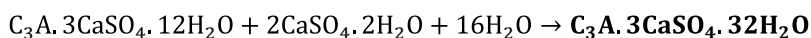


(s) Obtención de yeso a partir del Ca(OH)₂

La etringita, puede formarse a partir del yeso formado según la reacción (s), y su reacción con el aluminato hidratado (C_4AH_{13}) o bien a partir del monosulfoaluminato ($C_4A\bar{S}H_{12}$) según las reacciones (t) y (u) ⁷:



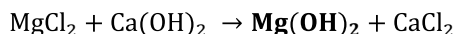
(t) Obtención de etringita a partir del C_4AH_{13}



(u) Obtención de la etringita a partir del C_4ASH_{12}

Cabe destacar, que en las dos reacciones anteriores, no se ha tenido en cuenta la etringita que también se forma por la reacción entre el regulador de fraguado y el C_3A .

Por último, durante el periodo en el que las probetas son atacadas por el **agua de mar artificial**, además de la formación de etringita y sal de Friedel debidas a la presencia de iones SO_4^{2-} y Cl^- respectivamente, como ha sido expuesto previamente, la fase de reacción característica durante la exposición a este medio agresivo es la brucita, debido a la presencia de $MgCl_2$ en esta disolución la cual reacciona con la portlandita presente en las pastas de cemento hidratadas según la reacción (v):



(v) Obtención de la brucita a partir del $Ca(OH)_2$

En base a las fases formadas, se lleva a cabo el estudio de la influencia que los agentes agresivos ejercen sobre las pastas de cemento elaboradas con residuos RCD.

1.1 Evolución en el aspecto visual de las probetas

Después de los periodos de inmersión propuestos, se retiran las probetas de las disoluciones agresivas, para poder llevar a cabo su caracterización.

En las **Fig. 156** a **Fig. 158**, se muestra el aspecto visual de las probetas tras 90 días de exposición a cada una de las disoluciones agresivas (NaCl, agua de mar y Na_2SO_4), y a modo de comparación, las correspondientes a la inmersión en agua destilada (**Fig. 159**).

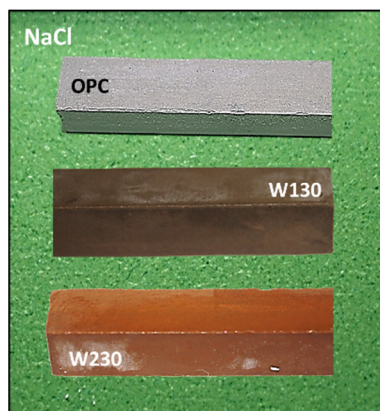


Fig. 156 Aspecto visual de las probetas en cloruro sódico a 90 días



Fig. 157 Aspecto visual de las probetas en agua de mar a 90 días

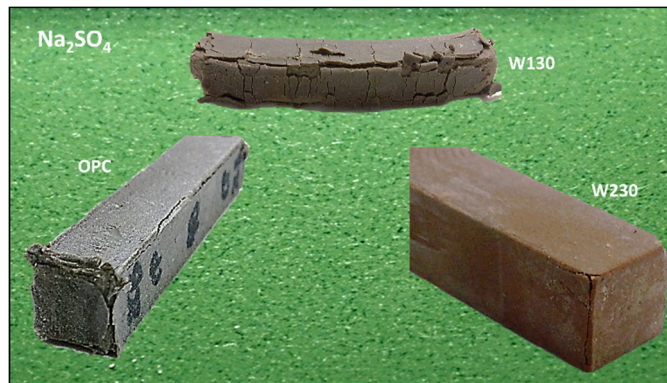


Fig. 158 Aspecto visual de las probetas en sulfato sódico a 90 días

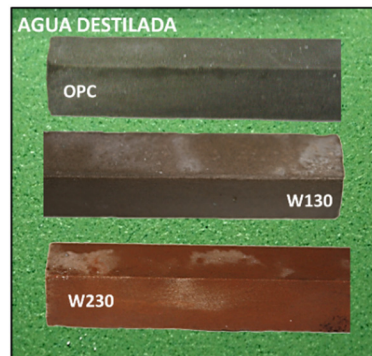


Fig. 159 Aspecto visual de las probetas en agua destilada a 90 días

Como era esperado, no se observan diferencias en el aspecto de las probetas tras 90 días en agua destilada entre el OPC, W130 y W230.

Tras el ataque de los cloruros a 90 días, las probetas de OPC y W130, experimentan un leve deterioro localizado en las aristas y los vértices de las probetas. Por el contrario, las probetas de W230 están sin alterar.

Tras la inmersión en agua de mar, se observa un mayor deterioro visual con respecto al ataque de NaCl mostrando un peor comportamiento de las probetas OPC y W130, en comparación con las probetas W230, las cuales no muestran fisuración.

Sin embargo las probetas sometidas a Na_2SO_4 muestran un deterioro importante, perdiendo incluso su forma inicial en el caso de las probetas de W130 (**Fig. 158**), como consecuencia de la naturaleza expansiva de las fases formadas ⁸⁻¹⁰, mientras que en las pastas de W230, solo se ven afectadas ligeramente las aristas y los vértices ¹¹.

A la vista de la observación visual se pone de manifiesto que la influencia que ejercen los RCD en la matriz de cemento frente a los medios agresivos depende de la naturaleza del RCD. Así, el residuo W1 muestra un comportamiento similar o peor que el cemento de referencia, mientras que con el residuo W2, las probetas son resistentes a los tres medios agresivos en las condiciones de exposición analizadas en la presente Tesis Doctoral.

1.2 Estudio de la durabilidad de las pastas de cemento frente a las disoluciones agresivas mediante DRX

La identificación y evaluación de las fases producidas de la interacción entre el cemento y los medios agresivos se llevó a cabo mediante DRX a 0, 56 y 90 días de exposición.

La evolución de las fases mineralógicas formadas tras la inmersión de las probetas en los tres medios agresivos, se muestran en las **Fig. 160** a **Fig. 162**.

En todas los difractogramas de rayos X para las diferentes pastas de cementos OPC, W130 y W230 sumergidas en las disoluciones agresivas (cloruro sódico, sulfato sódico y agua de mar artificial), se observa que los compuestos mineralógicos presentes, son los típicos formados a partir de la hidratación de los cementos anhidros: etringita (E), monocarboaluminato (CA), portlandita (P), anhidros del cemento como: calcita (C), silicato tricálcico (C₃S), silicato bicálcico (C₂S), aluminato tricálcico (C₃A), así como los componentes propios de los RCD: cuarzo (Q), anortita (A) y ortoclasa (O).

Además, se aprecia la formación de compuestos formados a partir de las reacciones existentes entre los productos de hidratación presentes en las pastas de cemento y que han sido indicados anteriormente ((q) - (v)).

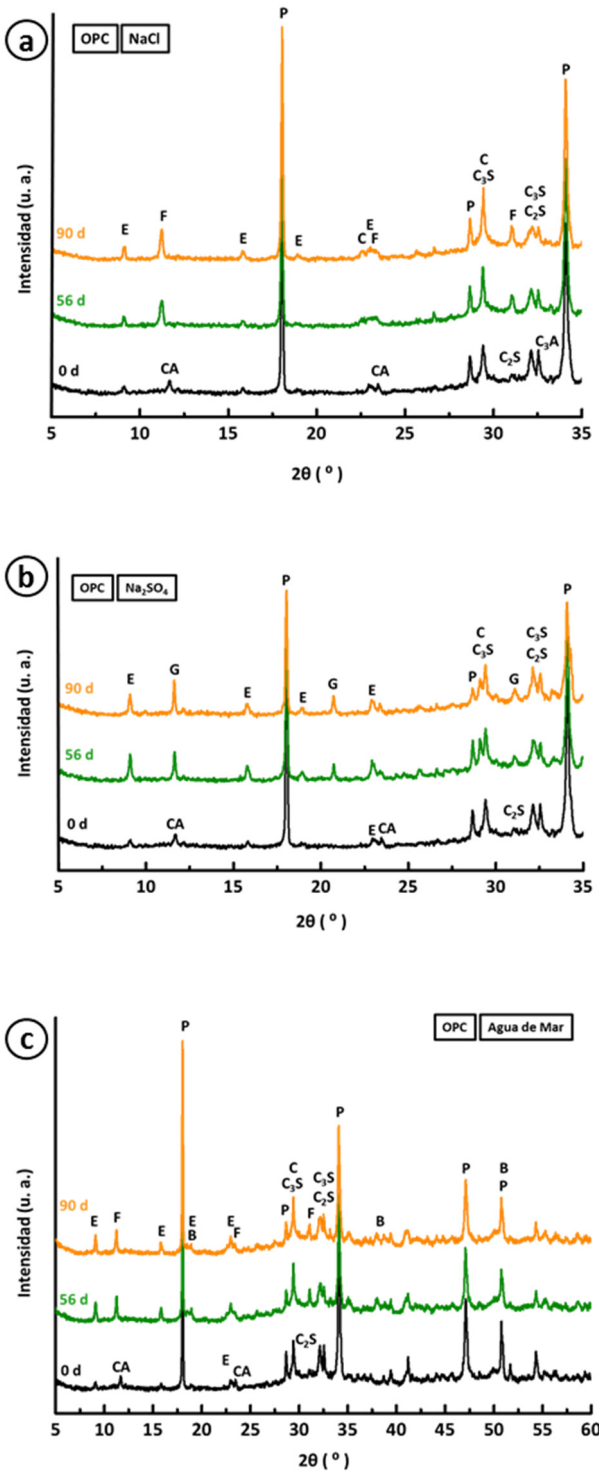


Fig. 160 Diagramas de difracción para OPC en diferentes medios agresivos

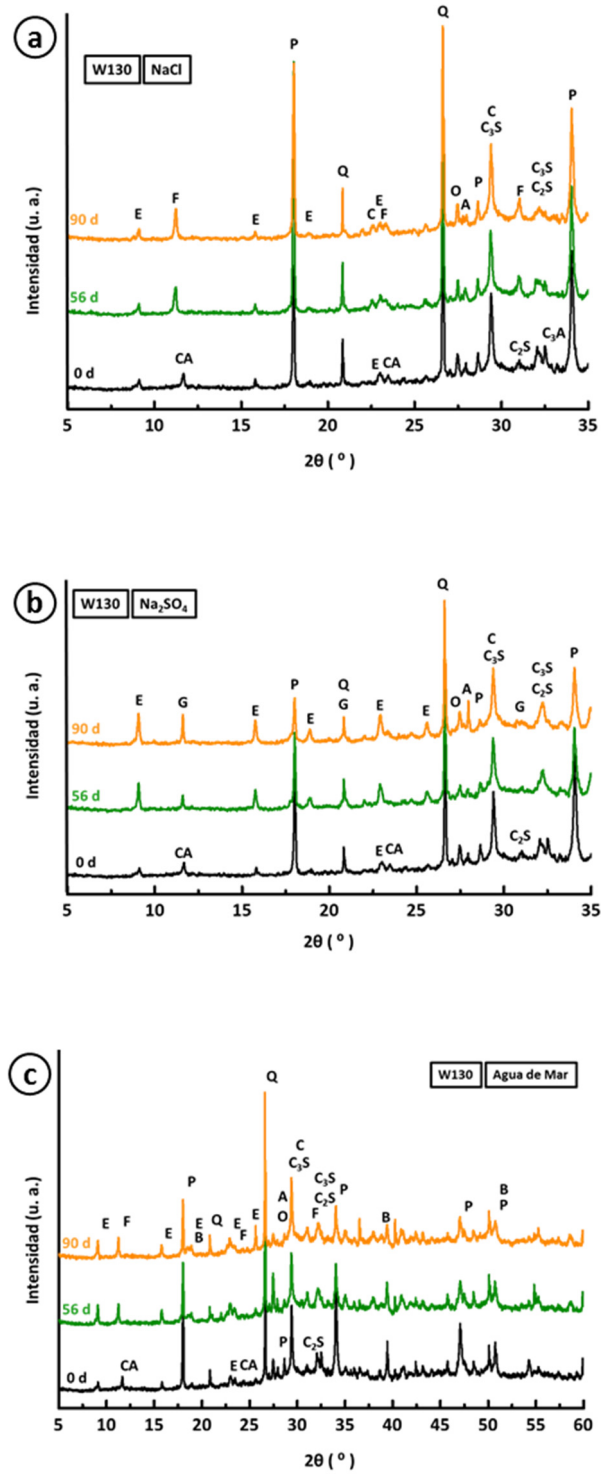


Fig. 161 Diagramas de difracción para W130 en diferentes medios agresivos

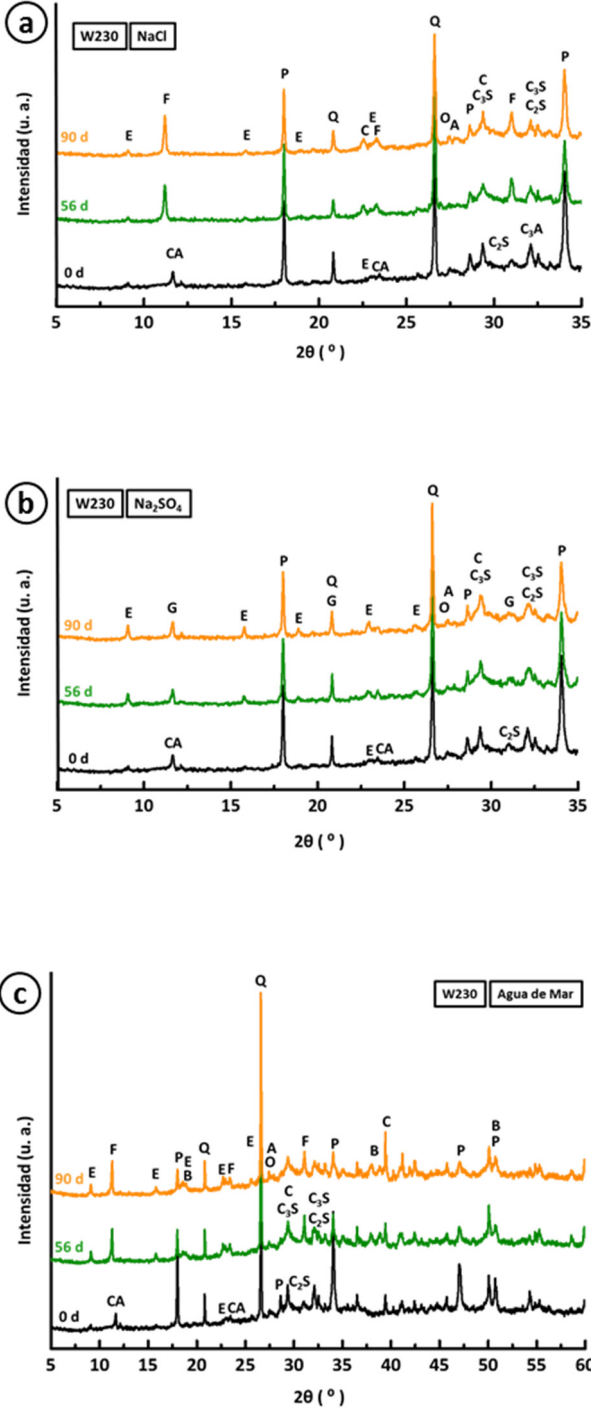


Fig. 162 Diagramas de difracción para W230 en diferentes medios agresivos

1.2.1 Inmersión de las pastas en disolución de NaCl

Una visión más detallada de cada uno de los cementos en NaCl se recoge en las figuras **Fig. 163** a **Fig. 165**. En el difractograma parcial entre $8.5 - 12^\circ$ (2θ), se observa claramente la evolución del máximo de difracción correspondiente a la sal de Friedel (F) a 11.25° (2θ)¹², fase formada por la reacción con los iones cloruro.

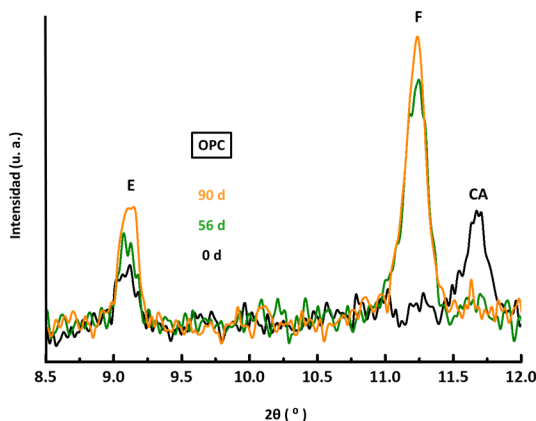


Fig. 163 Máximos de difracción correspondientes a la etringita, la sal de Friedel y el CA en OPC

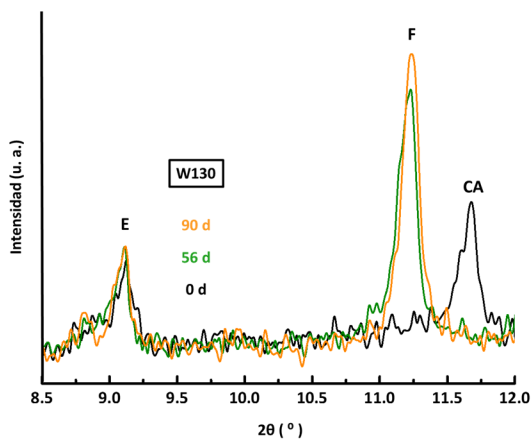


Fig. 164 Máximos de difracción correspondientes a la etringita, la sal de Friedel y el CA en W130

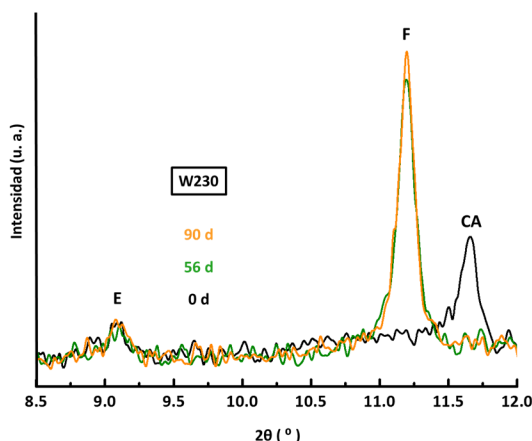


Fig. 165 Máximos de difracción correspondientes a la etringita, la sal de Friedel y el CA en W230

En todos los casos, se puede observar un aumento de la intensidad del máximo de difracción correspondiente a la sal de Friedel a medida que aumenta el tiempo de exposición.

En relación al máximo de difracción correspondiente a la etringita, se observa como en las pastas de OPC, aumenta su intensidad con el tiempo de exposición, mientras que en las pastas correspondientes a W130 y W230, permanece constante. Hay que resaltar que estos resultados están en consonancia, con las investigaciones llevadas a cabo por Ekolú y col.¹³, donde existe una estrecha relación entre la concentración de NaCl y los contenidos de etringita y sal de Friedel. Para concentraciones inferiores a 0.5M (concentración de la disolución de NaCl en la que se sumergieron las probetas en el presente trabajo de investigación) la etringita se mantiene estable (ver **Fig. 163** a **Fig. 165**), mientras que para concentraciones superiores a 0.5 M, se descompone para formar yeso y sal de Friedel, lo que mitiga los problemas causados por la etringita.

En la **Fig. 166**, se muestra como estudio comparativo entre los diferentes cementos analizados el máximo de difracción de la sal de Friedel a 90 días.

La mayor intensidad a esta edad evaluada, corresponde con el cemento W230, mientras que para los cementos OPC y W130, presenta la misma intensidad.

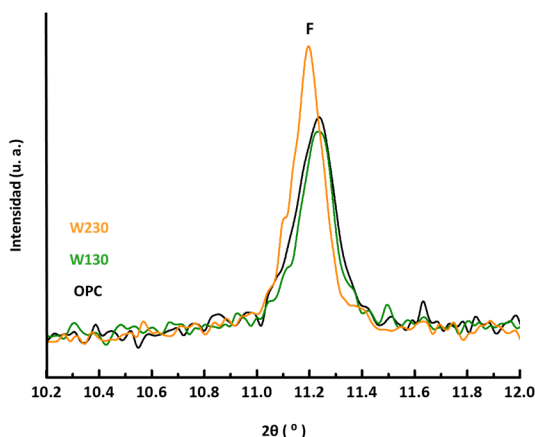


Fig. 166 Máximo correspondiente a la sal de Friedel para OPC, W130 y W230 a 90 días de inmersión

Este hecho, tiene una repercusión directa en el aspecto visual, lo que indica que la formación de esta fase de reacción tiene un efecto beneficioso en la mejora de las prestaciones de los cementos. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos previamente por Bernal Camacho y col.¹⁴, los cuales reportaban una mayor durabilidad de los cementos elaborados con humo de sílice, ceniza volante y escoria de alto horno, de forma análoga a lo encontrado en el presente trabajo de investigación con los RCD, donde para la incorporación de un residuo con elevada actividad puzolánica, el deterioro observado en las probetas es menor al correspondiente al OPC (**Fig. 156**).

La presencia de iones cloruro en los cementos se asocia con los procesos de corrosión de las armaduras en los hormigones, por la mayor facilidad para difundir a lo largo de la matriz¹⁴⁻¹⁶. La sal de Friedel, se considerada como una fase hidratada capaz de fijar cloruros^{17, 18}, en base a las investigaciones

llevadas a cabo por Elakneswaran y col., y Florea y Brouwers, una mayor formación de sal de Friedel, reduce la presencia de iones libres, pudiendo incluso esta sal fijar iones cloruro en su superficie ¹⁸. Esta nueva fase hidratada formada, no deriva en problemas de expansión ^{19, 20}.

1.2.2 Inmersión en disolución de Na_2SO_4

Durante el ataque de las pastas de cemento por el efecto de disoluciones de sulfato sódico, se observa la aparición de máximos de difracción correspondientes al yeso (G) 11.67° (2θ), junto con el correspondiente a la etringita (E), formada inicialmente durante la hidratación del cemento, y por lo tanto observada también en los difractogramas de referencia (correspondientes a las pastas de cemento que no han sido sometidas al ataque por sulfato).

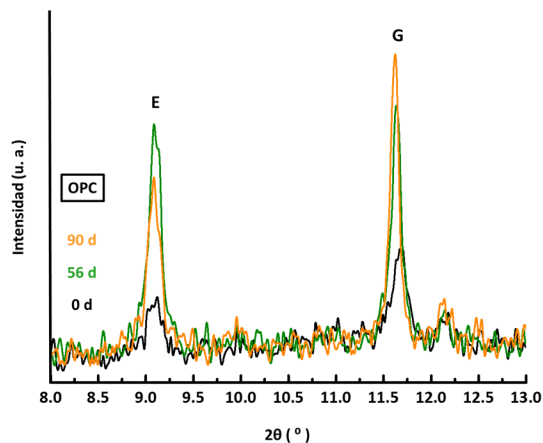


Fig. 167 Máximos de difracción correspondientes a la etringita y el yeso en OPC

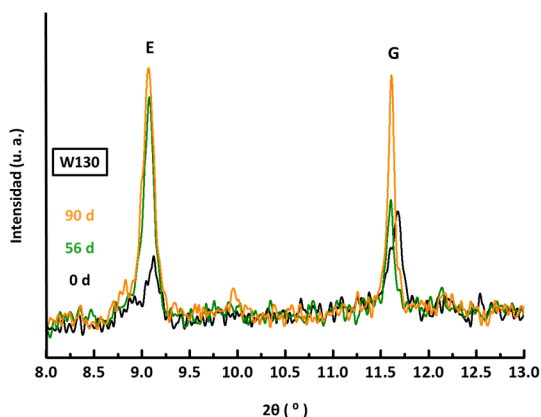


Fig. 168 Máximos de difracción correspondientes a la etringita y el yeso en W130

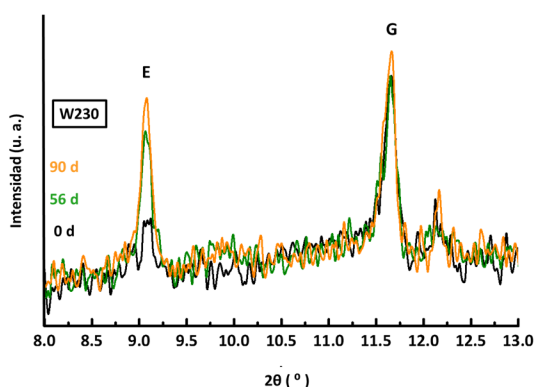


Fig. 169 Máximos de difracción correspondientes a la etringita y el yeso en W230

A la vista de los difractogramas (**Fig. 167** a **Fig. 169**) para los tres cementos analizados, se observa, por un lado, como el máximo de difracción correspondiente al yeso, incrementa con el aumento del tiempo de exposición principalmente en los cementos W130 y W230 a partir de 56 días. Por otro lado se refleja claramente un comportamiento distinto en la intensidad del máximo de la etringita. Mientras que en las pastas de W130 y W230 la intensidad aumenta para mayores periodos de inmersión, no ocurre lo mismo para la pasta amasada con el OPC. Una disminución en la intensidad del máximo se observa a partir de los 56 días de ataque. Este hecho también ha

sido observado previamente por Mehta e Irassar y col. donde observaron que si no existe contenido suficiente de la fase monosulfoaluminato, la cristalización de la etringita cesa y el SO_4^{2-} reacciona con el Ca^{2+} iniciando la cristalización del yeso ^{11, 21}.

La **Fig. 170** recoge los DRX parciales de los tres cementos, para la comparación del máximo de mayor intensidad del yeso a los 90 días de inmersión. De ella se desprende claramente que la incorporación de RCD disminuye la formación de yeso en los cementos. Cuanto mayor es su actividad puzolánica ($\text{W2} > \text{W1}$), menor es la formación de yeso.

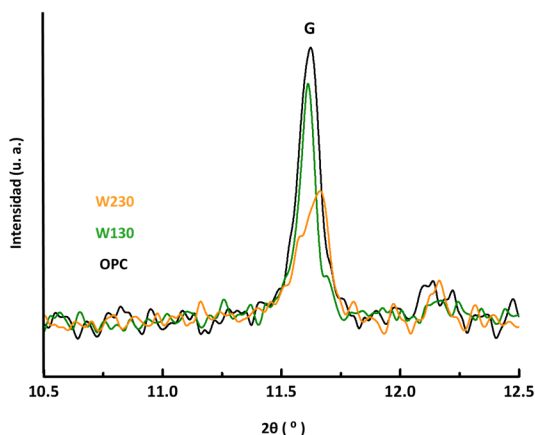


Fig. 170 Máximo de difracción correspondiente al yeso para OPC, W130 y W230

1.2.3 Inmersión en disolución de agua de mar

En las **Fig. 171** a **Fig. 173** se muestra el máximo de difracción más importante para la brucita (B) 37.98° (2θ), compuesto que junto con etringita y sal de Friedel se forma como consecuencia del ataque de la disolución de agua de mar artificial a las pastas de cemento OPC, W130 y W230.

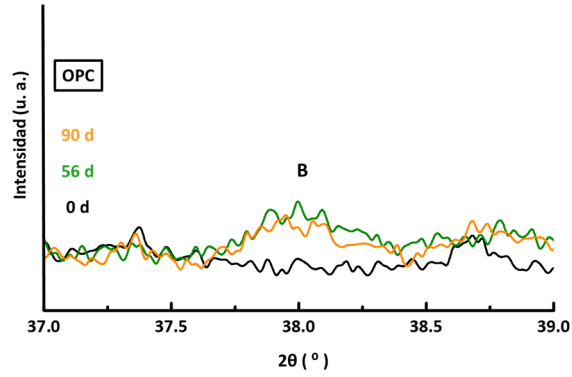


Fig. 171 Máximo de difracción correspondiente a la brucita en OPC

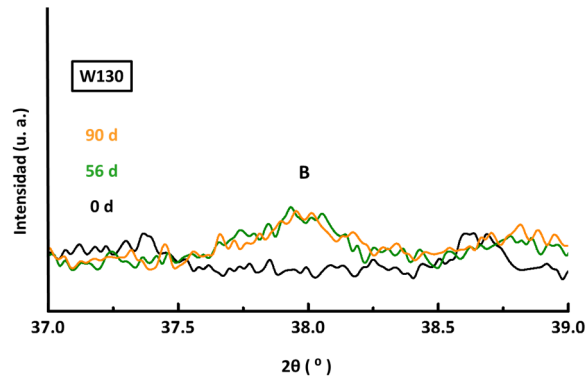


Fig. 172 Máximo de difracción correspondiente a la brucita en W130

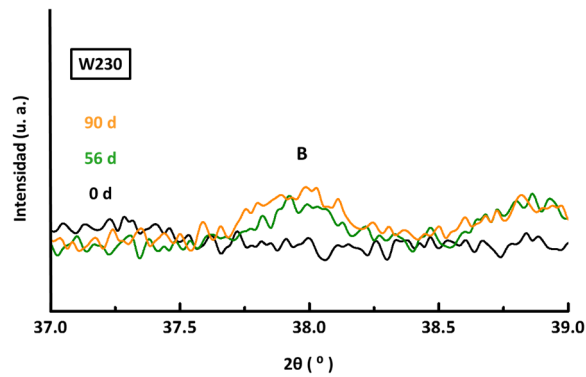


Fig. 173 Máximo de difracción correspondiente a la brucita en W230

Mediante DRX y a la vista de las figuras, no se observan grandes diferencias en cuanto a la intensidad de los máximos de difracción para la brucita en función del tiempo de exposición.

Comparando las tres pastas de cemento después de 90 días de ataque, en base a la **Fig. 174**, no es posible apreciar diferencias en la intensidad de máximo de la brucita. Sin embargo, todos los autores en base al estudio del ataque por agua de mar, hacen hincapié en la presencia de este compuesto ²², por lo que se intentará detectar con mayor detalle mediante otras técnicas instrumentales.

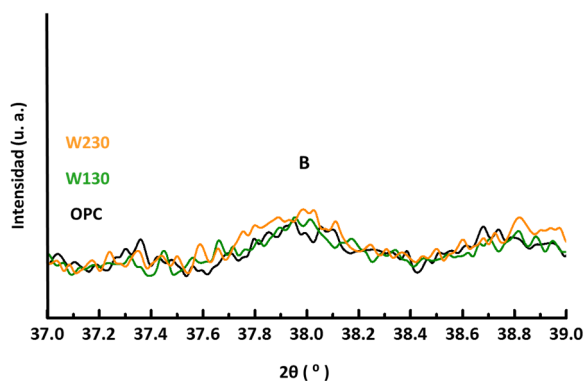


Fig. 174 Máximo de difracción correspondiente a la brucita en OPC, W130 y W230

Cabe destacar, que comparando la formación de sal de Friedel durante el ataque del agua de mar, en comparación con el ataque sufrido por la disolución de cloruro sódico (**Fig. 160** a **Fig. 162**), se observa como la intensidad del máximo de difracción correspondiente a la sal de Friedel para las pastas OPC y W130, disminuye en intensidad cuando en la disolución, están presentes los iones SO_4^{2-} , a pesar de estar los iones cloruro en ambas disoluciones en la misma concentración. Este comportamiento análogo al encontrado en investigaciones previas por Frías y col. ²² donde la presencia

de iones sulfato, inhiben la formación de sal de Friedel ⁸ tanto en cementos sin adición como en cementos ternarios. Por el contrario en las pastas W230, no se aprecian diferentes intensidades en el máximo de difracción de la sal de Friedel al comparar el efecto de ambas disoluciones a los 90 días de exposición. Estas diferencias entre el comportamiento encontrado en OPC y W130 y el correspondiente a W230 que se han visto reflejadas previamente en su aspecto visual (**Fig. 157**), unidas a la posibilidad de que debido al menor tamaño y menor carga, el Cl⁻ difunda a mayor velocidad provocando una formación preferente de sal de Friedel en los primeros momentos del ataque, aumentando la concentración de sulfatos en los poros, lo que provoca posteriormente una conversión de la sal de Friedel a etringita, originando mayor cantidad de fases hidratadas de naturaleza expansiva.

1.3 Estudio de la durabilidad frente a disoluciones agresivas mediante ATD/TG

Al igual que para el caso del DRX, los cementos se analizan por ATD/TG a 0, 56 y 90 días de exposición a los diferentes medios agresivos.

1.3.1 Inmersión en disolución de NaCl

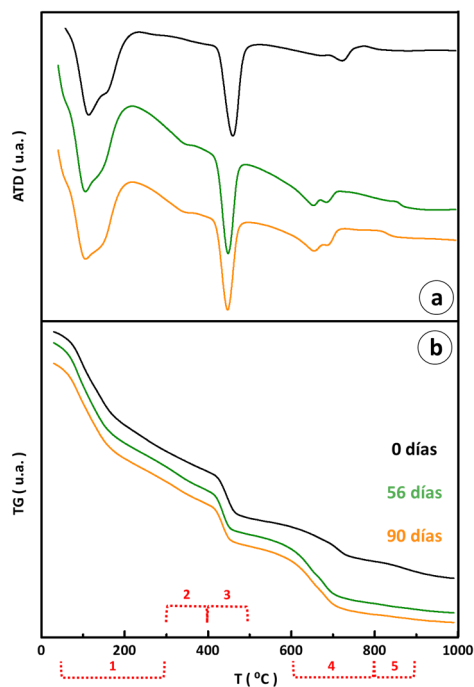


Fig. 175 ATD (a) y TG (b) correspondientes a OPC tras inmersión en NaCl

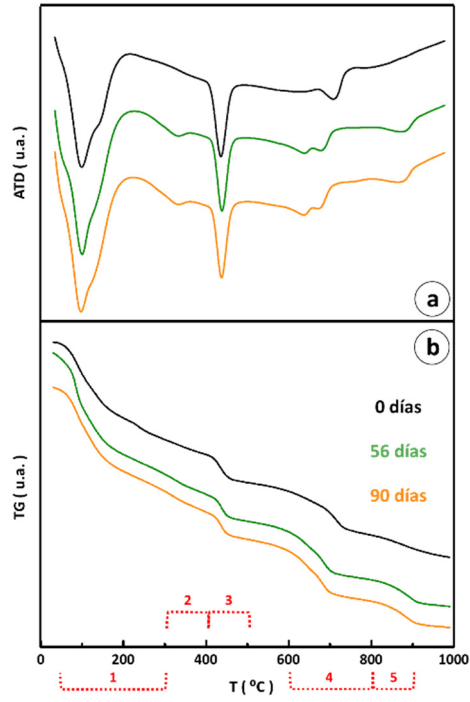


Fig. 176 ATD (a) y TG (b) correspondientes a W130 tras inmersión en NaCl

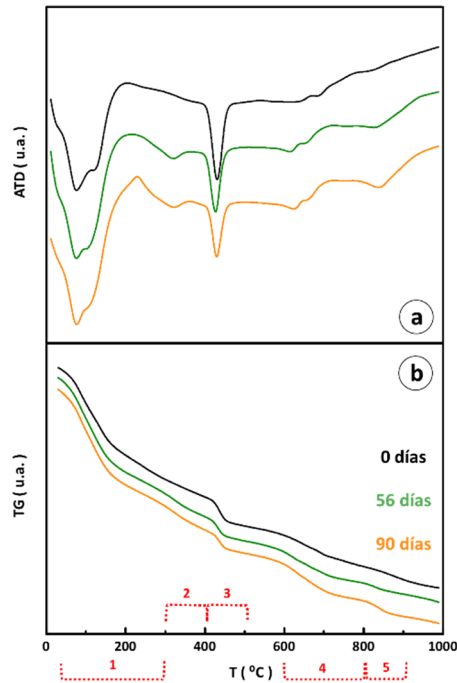


Fig. 177 ATD (a) y TG (b) correspondientes a W230 tras inmersión en NaCl

Las **Fig. 175 a Fig. 177**, muestran los diagramas de ATD/TG obtenidos para los tres cementos después de exposiciones de NaCl de 0, 56 y 90 días.

Para las tres muestras, se diferencian claramente cinco intervalos de temperaturas:

El primer intervalo, comprendida entre 50 y 250 °C, donde será posible evaluar la influencia que la exposición al NaCl tiene sobre los productos de hidratación formados. Tres picos endotérmicos se pueden identificar:

- El primero de ellos, centrado a una temperatura aproximada de 50°C, el segundo a temperaturas entre 105 y 110 °C, y por último (la presencia de estos picos endotérmicos mencionados, ha sido discutida previamente en la sección 5 del presente capítulo) el pico endotérmico que aparece a mayores temperaturas, en torno a 150 – 160 °C, en el cual se incluye la deshidratación de la sal de Friedel formada ^{12, 23}. A la vista de las figuras, para las pastas de cemento W130 y W230 se observa un en la intensidad de esta banda, así como un ensanchamiento de la misma con el tiempo de exposición mientras que para la pasta OPC se observa un comportamiento contrario.

El segundo intervalo de temperaturas comprendido entre 300 y 400 °C, debido a una segunda banda de deshidroxilación de la sal de Friedel ²³⁻²⁵.

El tercer intervalo entre 400 y 500 °C, con una banda debida a la deshidroxilación de la portlandita, pudiéndose observar una disminución en dicho pico endotérmico para los tres cementos a medida que aumenta el tiempo de exposición al NaCl.

El cuarto intervalo de temperaturas, comprendido entre 600 y 800 °C, debido a la descarboxilación de los carbonatos presentes en las pastas. Se identifican

dos picos endotérmicos debidos a diferencias en cuanto a la cristalización del carbonato cálcico presente.

Finalmente el quinto y último intervalo abarca desde los 800 hasta los 900 °C, y que corresponde, de acuerdo a las investigaciones realizadas por Grand y col. ²⁶, con la descomposición del cloruro sódico residual procedente de la disolución en la que las probetas son sumergidas, así como otros autores lo asocian con la fusión de ese mismo compuesto ²⁷.

A la vista de las figuras y la evaluación de los diferentes intervalos de temperatura más representativos en el estudio de ATD/TG de las tres muestras, se exponen en la **Tabla XXXIV**, los incrementos de las pérdidas de masa correspondientes a la deshidroxilación de la sal de Friedel para el intervalo 2 (250 – 340 °C), no considerado el intervalo 1 por su solapamiento con otras fases hidratadas y que se relacionan directamente con los incrementos en el contenido de esta sal en las pastas de cemento.

Tabla XXXIV Incremento de la deshidroxilación de la sal de Friedel (%) para el intervalo de temperaturas comprendido entre 250 y 340 °C

Tiempo de Inmersión (días)	Incremento en contenido de sal de Friedel (%)		
	OPC	W130	W230
0	0	0	0
56	0.09	0.39	0.33
90	0.20	0.44	0.34

En los tres cementos se observan aumentos en los incrementos de las pérdidas de masa debidas a la deshidroxilación de la sal de Friedel con el tiempo de inmersión, lo que corrobora los resultados mostrados por DRX.

Sin embargo, para la pasta de cemento W230, a partir de 56 días no experimenta aumento significativo.

1.3.2 *Inmersión en disolución de Na_2SO_4*

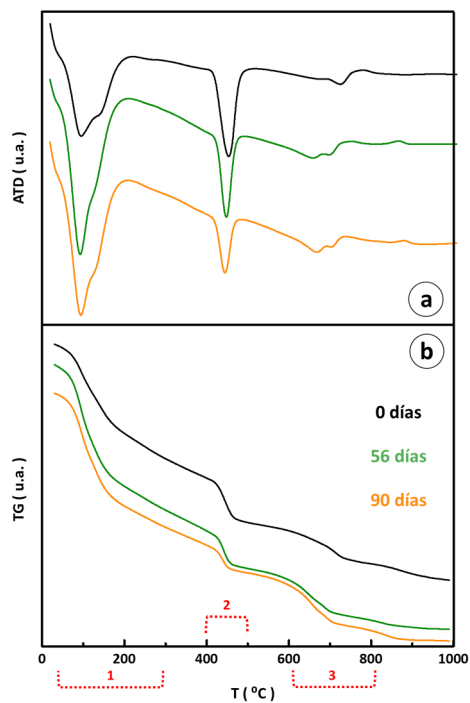


Fig. 178 ATD (a) y TG (b) correspondientes a OPC tras inmersión en Na_2SO_4

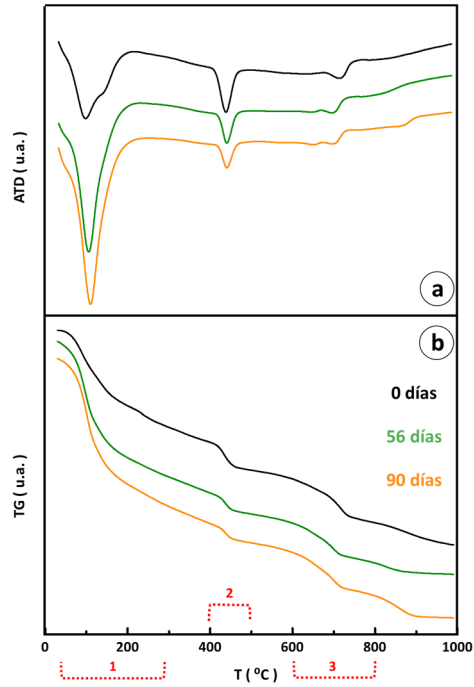


Fig. 179 ATD (a) y TG (b) correspondientes a W130 tras inmersión en Na_2SO_4

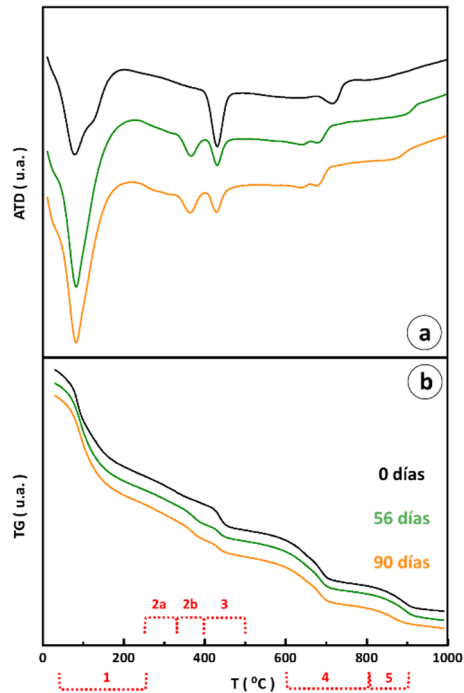


Fig. 180 ATD (a) y TG (b) correspondientes a W230 tras inmersión en Na_2SO_4

Las **Fig. 178** a **Fig. 180** muestran los diagramas de ATD/TG para los tres cementos tras los periodos de 0, 56 y 90 días de inmersión en la disolución de sulfato sódico.

Para las tres muestras, se diferencian claramente tres intervalos de temperaturas:

El primer intervalo comprendido entre 50 y 250 °C, donde es posible evaluar la influencia del Na_2SO_4 tiene sobre los productos de hidratación formados. Se distinguen tres picos endotérmicos:

- El primero de ellos, se centra a una temperatura aproximada de 50°C, el segundo a temperaturas entre 105 y 110 °C, y por último, el pico endotérmico que aparece a mayores temperaturas, en torno a 150 – 160 °C. La presencia de los picos endotérmicos mencionados, ha sido discutida previamente en la sección 5 del presente capítulo. A la vista de las figuras, para las pastas de cemento W130 y W230 se observa un aumento en la intensidad de esta banda con el tiempo de exposición como con el aumento en el tiempo de exposición, así como un ensanchamiento de la misma; mientras que para el OPC se observa un incremento de intensidad de dicha banda hasta los 56 días de exposición, tiempo a partir del cual la banda disminuye su intensidad.

El segundo intervalo entre 400 y 500 °C, corresponde a la deshidroxilación de la portlandita, pudiéndose observar una disminución en dicho pico endotérmico a medida que aumenta el tiempo para los tres cementos a medida que el tiempo de contacto con la disolución de Na_2SO_4 .

Finalmente el tercer intervalo, comprendido entre 600 y 800 °C, debido a la descarboxilación de los carbonatos presentes en las pastas, donde es posible

observar la descomposición de carbonatos con diferente grado de cristalización.

Las pérdidas de masa correspondientes a los intervalos 1 y 2, se reflejan en las **Tabla XXXV** y **Tabla XXXVI**.

Tabla XXXV Contenido de productos de hidratación (%) para intervalo de temperaturas 50 – 250 °C

Contenido productos hidratación (%)			
Tiempo de Inmersión (días)	OPC	W130	W230
0	10.08	9.59	9.71
56	13.16	13.51	11.91
90	12.25	14.81	12.66

Tabla XXXVI Contenido de portlandita (%) para intervalo de temperaturas 410 – 500 °C

Contenido portlandita (%)			
Tiempo de Inmersión (días)	OPC	W130	W230
0	17.90	12.06	11.48
56	14.81	8.93	9.75
90	10.86	8.11	8.64

A la vista de los resultados expuestos en ambas tablas, se observa para el intervalo 50 – 250 °C, un aumento de las pérdidas de masa para los cementos W130 y W230 con el tiempo de exposición. Este hecho, se encuentra relacionado con los resultados obtenidos mediante DRX, donde igualmente se observaban aumentos de intensidad en los máximos de difracción tanto de la etringita como del yeso. Por el contrario, para el OPC se observa un aumento en el contenido de productos de hidratación hasta 56 días, disminuyendo su contenido para tiempo de inmersión de 90 días. Este

comportamiento también ha sido observado previamente por DRX, y es debido a un aumento en el contenido de yeso frente a la etringita, compuesto con menor contenido en moléculas de agua, derivando por tanto, en menores pérdidas de masa.

En cuanto al contenido en portlandita en las pastas, se observa una disminución en los tres cementos a medida que aumenta el tiempo de inmersión. Las disminuciones del contenido de portlandita para el OPC son mayores que para W130 y W230, resultados que están en consonancia con lo expuesto anteriormente. En el OPC predomina la reacción entre esta fase hidratada y el Na_2SO_4 aportado desde la disolución.

Por lo tanto, en los cementos con adición de RCD existe un predominio en la formación de etringita frente a la formación de yeso, dando lugar a menores consumos de portlandita y a mayores pérdidas de masa debidas a mayor contenido de moléculas de agua , 32 moléculas para la etringita *vs* 2 moléculas para el yeso).

1.3.3 Inmersión en disolución de Agua de mar

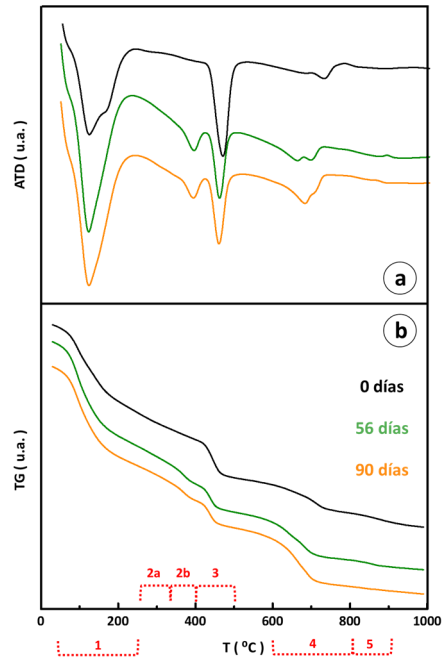


Fig. 181 ATD (a) y TG (b) correspondientes a OPC tras inmersión en agua de mar

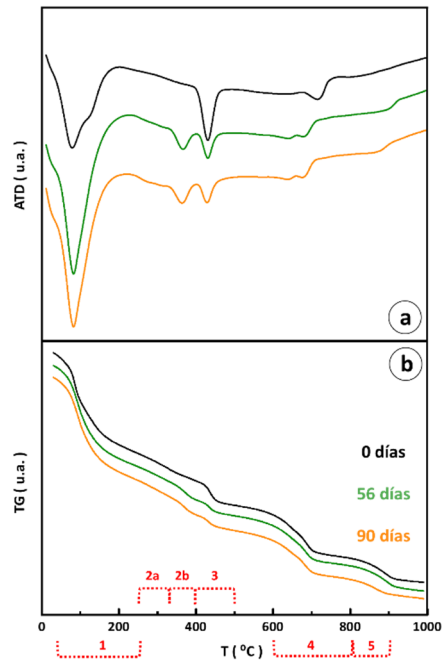


Fig. 182 ATD (a) y TG (b) correspondientes a W130 tras inmersión en agua de mar

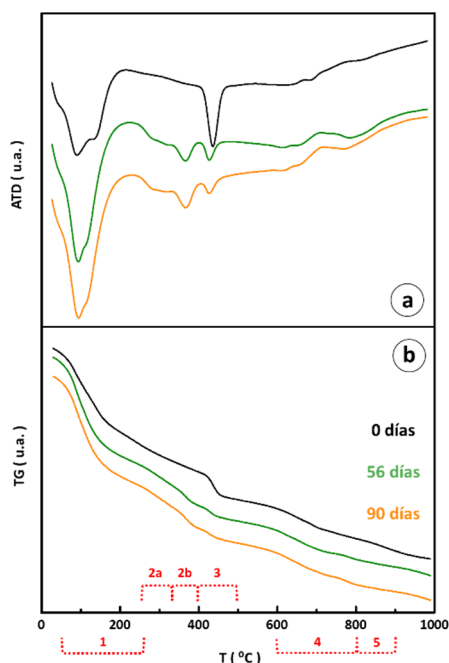


Fig. 183 ATD (a) y TG (b) correspondientes a W230 tras inmersión en agua de mar

Las Fig. 181 a Fig. 183 muestran los diagramas de ATD/TG para los tres cementos tras los periodos de 0, 56 y 90 días de inmersión en la disolución de agua de mar.

Un ataque por agua de mar se puede considerar como la unión de los dos ataques anteriores, puesto que en esta disolución se combinan el cloruro sódico y el sulfato sódico.

Es por esto, por lo que durante el estudio de las pastas por ATD/TG de las probetas sometidas a este ataque, los intervalos de temperatura, son comunes a los detallados anteriormente con la excepción del intervalo comprendido entre 250 y 400 $^{\circ}\text{C}$, identificándose los siguientes intervalos endotérmicos:

- Intervalo a, comprendido entre 250 y 340 $^{\circ}\text{C}$, que corresponde a la deshidroxilación de la sal de Friedel.

- Intervalo b, correspondiente al intervalo 340 – 410 °C asociado a la deshidroxilación de la brucita, formada como consecuencia de la reacción entre la portlandita y el MgCl_2 ²⁸.

Destacar también, que en el intervalo 4, debido a la presencia del Mg^{2+} en la disolución de agua de mar, en la descarboxilación debida a los carbonatos presentes en las pastas de cemento se incluirían también otros carbonatos tipo magnesita (MgCO_3) y dolomita ($(\text{Mg,Ca})\text{CO}_3$) ²⁷.

La evaluación de los resultados de ATD/TG tras la exposición de las probetas a la disolución de agua de mar, se centra principalmente en los intervalos 2, 3 y 5, debido a que la mayoría de fases hidratadas se solapan en el intervalo 1, no es posible obtener resultados fiables.

En la **Tabla XXXVII** se muestra los incrementos en el contenido de sal de Friedel para el intervalo de temperaturas 250 – 340 °C, obtenido directamente por el incremento en las pérdidas de masa con el tiempo de inmersión, debidas a la deshidroxilación de dicha sal.

Tabla XXXVII Incremento de la deshidroxilación de la sal de Friedel (%) para intervalo de temperaturas comprendido entre 250 y 340 °C

Tiempo de Inmersión (días)	Incremento en contenido sal de Friedel (%)		
	OPC	W130	W230
0	0.00	0.00	0.00
56	0.27	0.28	0.49
90	0.09	0.42	0.54

A la vista de los resultados mostrados en la tabla, se observan dos tendencias diferentes en función de la incorporación o del RCD en el cemento.

Mientras que en W130 y W230 el contenido en sal de Friedel experimenta un incremento a medida que el tiempo de exposición a la disolución aumenta, en el OPC, el contenido aumenta hasta 56 días, disminuyendo posteriormente a 90 días.

Este comportamiento en el OPC, puede ser explicado en base a la reacción de la sal de Friedel con el sulfato sódico presente en la disolución formando etringita. Brown y Badger ⁶, han estudiado este tipo de reacciones en hormigones, cuando en las pastas existe un exceso de contenido de iones sulfato en relación al contenido en óxido de aluminio (relaciones entre SO_3/Al_2O_3 superan el valor de 3).

Tabla XXXVIII Contenido de brucita (%) para el intervalo de temperaturas 340 – 410 °C

Contenido brucita (%)			
Tiempo de Inmersión (días)	OPC	W130	W230
0	0.00	0.00	0.00
56	2.79	3.47	2.98
90	3.44	3.50	3.43

Tabla XXXIX Contenido de portlandita (%) para el intervalo de temperaturas 410 – 500 °C

Contenido portlandita (%)			
Tiempo de Inmersión (días)	OPC	W130	W230
0	17.90	12.06	11.48
56	12.84	7.32	6.05
90	12.59	7.20	5.72

Relacionando los datos correspondientes a los contenidos de brucita y portlandita (Tabla XXXVIII y Tabla XXXIX) para los tres cementos, se

observan tendencias opuestas. Mientras que el contenido de brucita se incrementa con el paso del tiempo de inmersión de las probetas, el de portlandita se reduce. Este hecho, era lo esperado, debido a que la brucita se obtiene por reacción entre el cloruro de magnesio (procedente de la disolución) y la portlandita (presente en la pasta de cemento), tal y como quedó reflejado previamente en la ecuación (v). Aunque cabe destacar, que la disminución del contenido de portlandita no se debe en exclusiva a la formación de brucita, debido a que esta, también puede reaccionar con el sulfato sódico presente para la formación de yeso como era descrito anteriormente.

Para tiempos de inmersión de 90 días, se observa un máximo en el contenido de brucita en los tres cementos, siendo además, aproximadamente el mismo en OPC, W130 y W230 (3.44, 3.50 y 3.43 % respectivamente).

1.4 Estudio morfológico de los productos formados como consecuencia de la exposición a disoluciones agresivas mediante SEM/EDX

353

El estudio morfológico de los principales productos formados a partir de las reacciones que tienen lugar entre las pastas de cemento y los medios agresivos, se estudiada mediante SEM/EDX a 56 días, edad de referencia del ensayo de Köch – Steinegger ¹.

Tal y como se ha ido desarrollando a lo largo de la presente sección, como consecuencia de cada uno de los ataques llevados a cabo con las tres disoluciones agresivas, principalmente se van a formar sal de Friedel, etringita, yeso y brucita en la disolución de NaCl, Na₂SO₄ y agua de mar

respectivamente. Paralelamente a estas fases, también coexisten las fases hidratadas propias de la hidratación del cemento como: geles C-S-H, aluminatos cálcicos hidratados y portlandita, cuya morfología ha sido descrita en capítulos anteriores de la presente Memoria.

1.4.1 Morfología de la sal de Friedel

Las **Fig. 184** a **Fig. 186** muestran las morfologías correspondientes a la sal de Friedel formada durante la exposición del cloruro sódico a las pastas de cemento objeto de estudio.

Se identifican claramente las placas hexagonales de la sal de Friedel tanto entremezcladas con los geles C-S-H (**Fig. 184**) como en poros de la pasta (**Fig. 185** y **Fig. 186**).

En todos los casos analizados, las placas de sal de Friedel se encuentran acompañadas de etringita con su morfología típica en forma de agujas. Esto mismo también fue observado por Santhanam y col.²⁹, en morteros con la incorporación de metacaolín, humo de sílice así como Brown y Badger ⁶ lo observaron en hormigones sometidos a suelos con sulfatos.

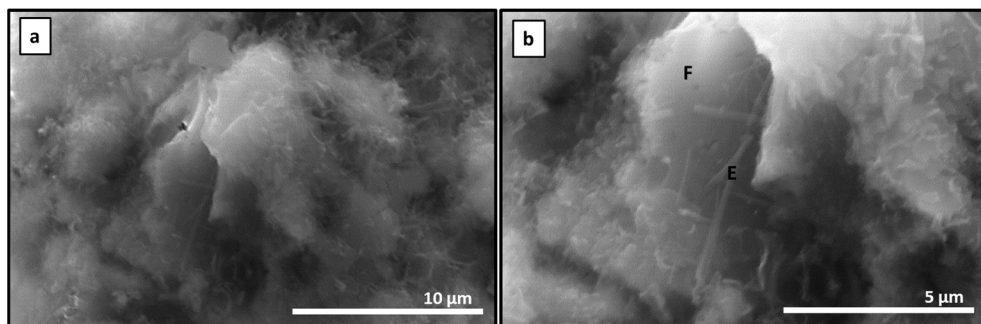


Fig. 184 (a) Micrografía correspondiente a la sal de Friedel en OPC. (b) detalle ampliado

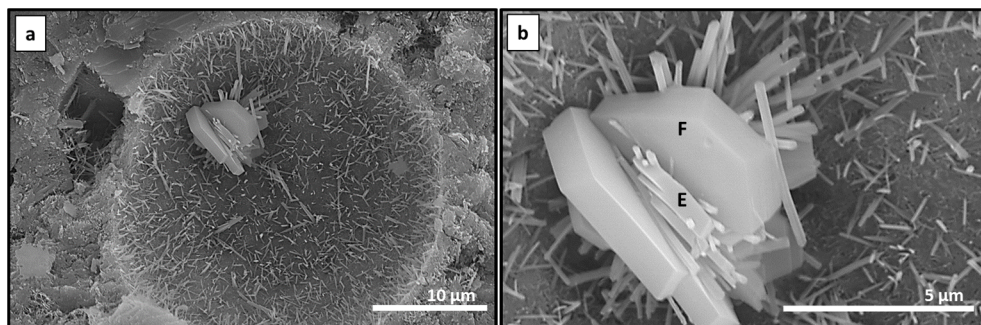


Fig. 185 (a) Micrografía correspondiente a la sal de Friedel en W130. (b) detalle ampliado

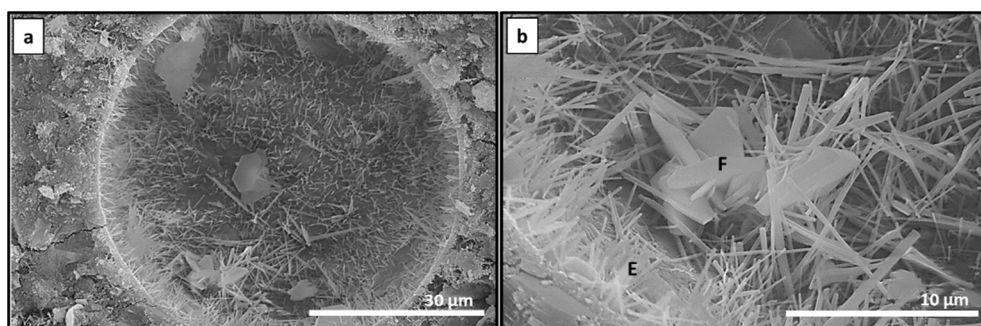


Fig. 186 (a) Micrografía correspondiente a la sal de Friedel en W230. (b) detalle ampliado

1.4.2 Morfología de la etringita

355

La etringita, tanto la procedente de la hidratación del cemento, (denominada como etringita primaria) como la etringita secundaria originada a partir de las reacciones que tienen lugar como consecuencia de la exposición a ambientes considerados como agresivos, como puede ser tanto las disoluciones de sulfato sódico como de agua de mar, se caracterizan por tener una morfología acicular.

En las **Fig. 187** a **Fig. 189**, se muestran depósitos de etringita encontrados durante el estudio morfológico de las pastas de cemento tras su puesta en contacto con agentes externos.

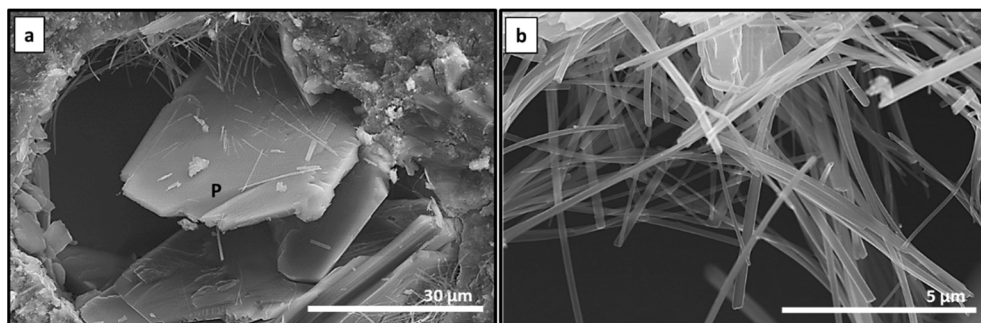


Fig. 187 (a) Micrografía correspondiente a la etringita en OPC. (b) detalle ampliado

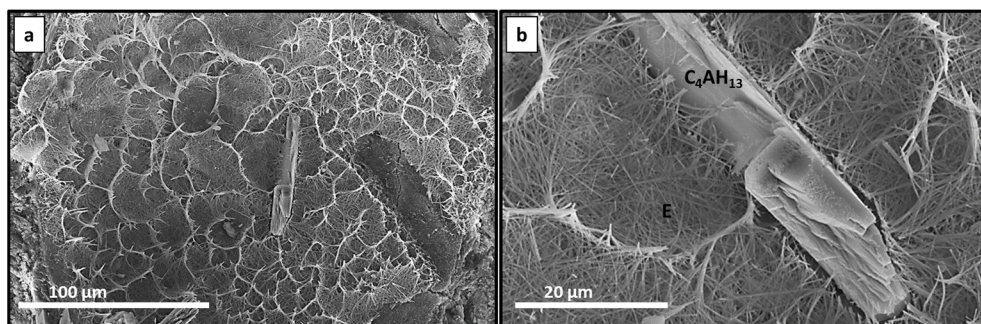


Fig. 188 (a) Micrografía correspondiente a la etringita en W130. (b) detalle ampliado

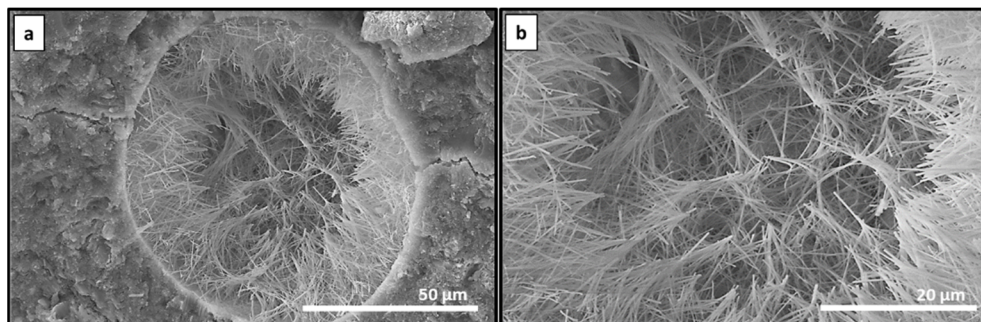


Fig. 189 (a) Micrografía correspondiente a la etringita en W230. (b) detalle ampliado

1.4.3 Morfología del yeso

Las Fig. 190 a Fig. 192 muestran los cristales de yeso encontrados en las pastas de cemento tras permanecer sumergidos durante 56 días en las disoluciones de sulfato sódico.

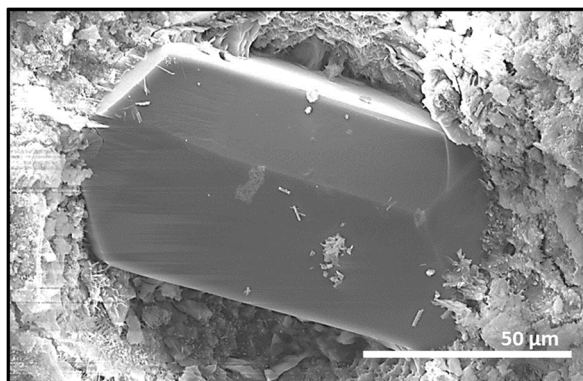


Fig. 190 Micrografía correspondiente a una placa de yeso en OPC

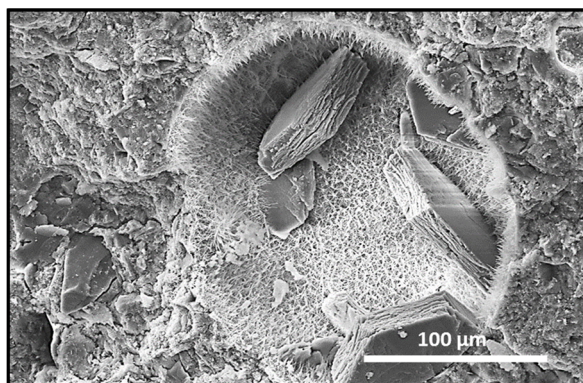


Fig. 191 Micrografía correspondiente a placas de yeso en W130

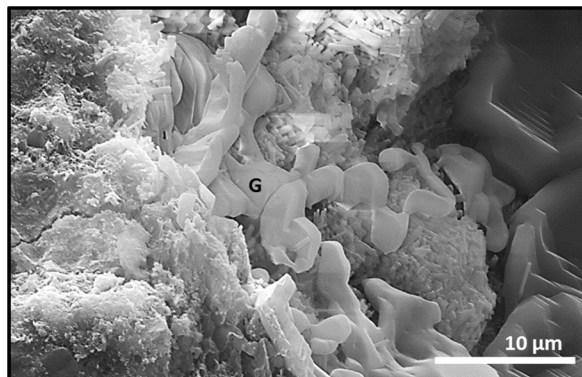


Fig. 192 Micrografía correspondiente a yeso en W230

1.4.4 Morfología de la brucita

La brucita formada de la reacción entre el cloruro de magnesio y la portlandita durante el periodo de inmersión en agua de mar, se localiza en tanto en el OPC como en los cementos con adición, en el borde de las probetas, en forma de capa amorfa, dando idea de un ataque únicamente superficial.

358

La interpretación acerca de la influencia que la capa formada ejerce sobre la durabilidad de las probetas es diversa ³⁰. Calleja ³¹ observó que la brucita puede tener un efecto de protección frente a una posterior corrosión, siempre que la concentración de cloruro magnésico sea moderada. Por otro lado, Kurdowski ³² y Dehwah ³³ concluyeron, que el efecto protector de esta capa, era solo temporal.

En las **Fig. 193** a **Fig. 195**, se visualizan las capas de brucita formadas en las pastas OPC, W130 y W230, y en la **Fig. 196**, un detalle de una esquina de la probeta, donde es posible observar que la formación de este producto de reacción, tiene lugar a lo largo del borde de la probeta, recubriendo completamente la superficie.

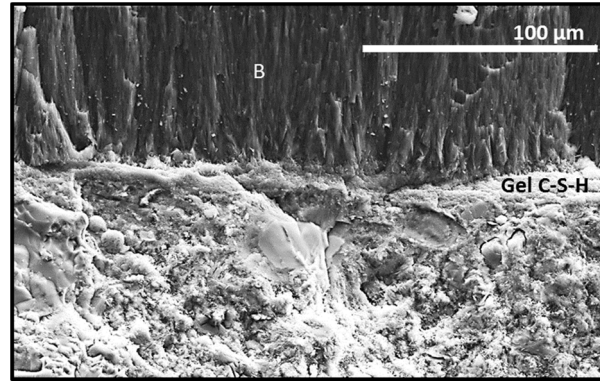


Fig. 193 Micrografía correspondiente a la capa de brucita en OPC

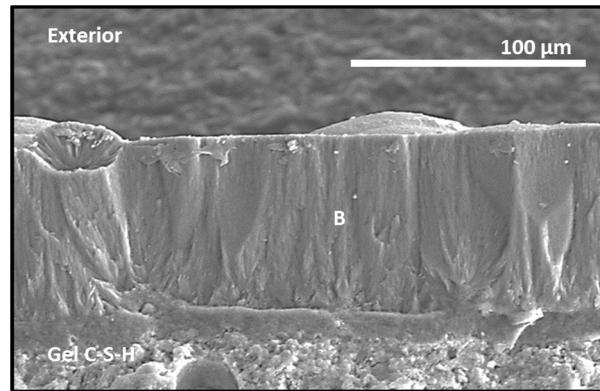


Fig. 194 Micrografía correspondiente a la capa de brucita en W130

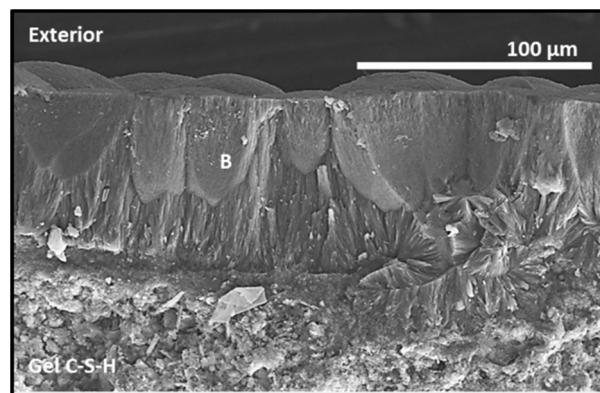


Fig. 195 Micrografía correspondiente a la capa de brucita en W230

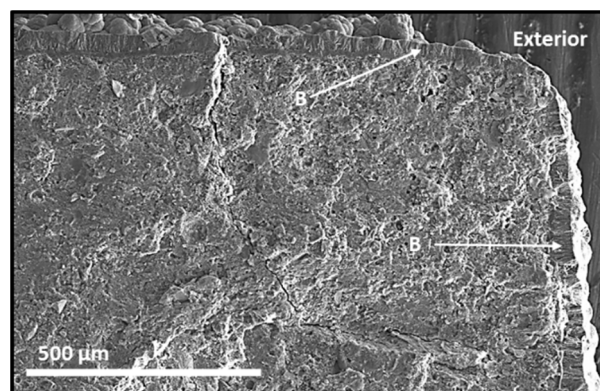


Fig. 196 Detalle de la esquina de la probeta con capa de brucita

Se puede observar en la **Fig. 197**, la separación de la capa de brucita de la superficie de la probeta, ocasionando la pérdida de protección mencionada anteriormente, y que por lo tanto la difusión de los agentes agresivos en la pasta de cemento provocando menor durabilidad. Este hecho corrobora las observaciones realizadas por Kurdowski ³² y Dehwah ³³, en relación a que la brucita otorga únicamente una protección temporal.

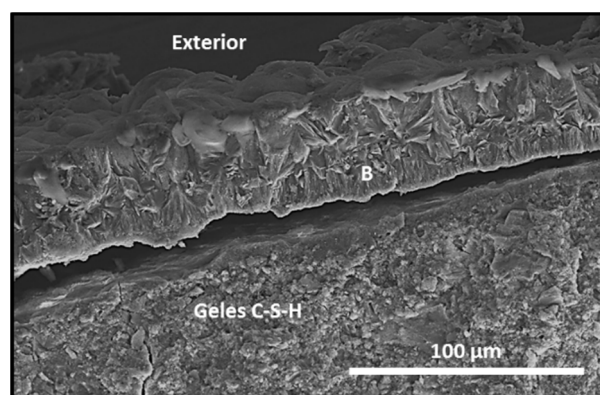


Fig. 197 Detalle del desprendimiento de capa de brucita

1.5 Evaluación de la inmersión en disoluciones agresivas mediante BSE/EDX

Durante el estudio de las pastas de cemento mediante el empleo de la microscopía electrónica por electrones retrodispersados (BSE) tras 56 días de exposición de las probetas OPC, W130 y W230 en disoluciones de NaCl y Na₂SO₄, se observó una penetración homogénea en toda la probeta de los iones cloruro y sulfato respectivamente, no pudiéndose establecer diferencias entre los frentes de penetración correspondientes a cada uno de los tres cementos analizados.

Por el contrario, durante el estudio análogo llevado a cabo en las probetas tras su exposición al agua de mar artificial durante 56 días, quedó reflejada tal y como se muestra en la **Fig. 198**, la formación de una capa protectora de brucita en las tres pastas de cemento, cubriendo toda la superficie de la probeta (coloreada de color verde). Se corrobora de esta manera, los resultados obtenidos por SEM.

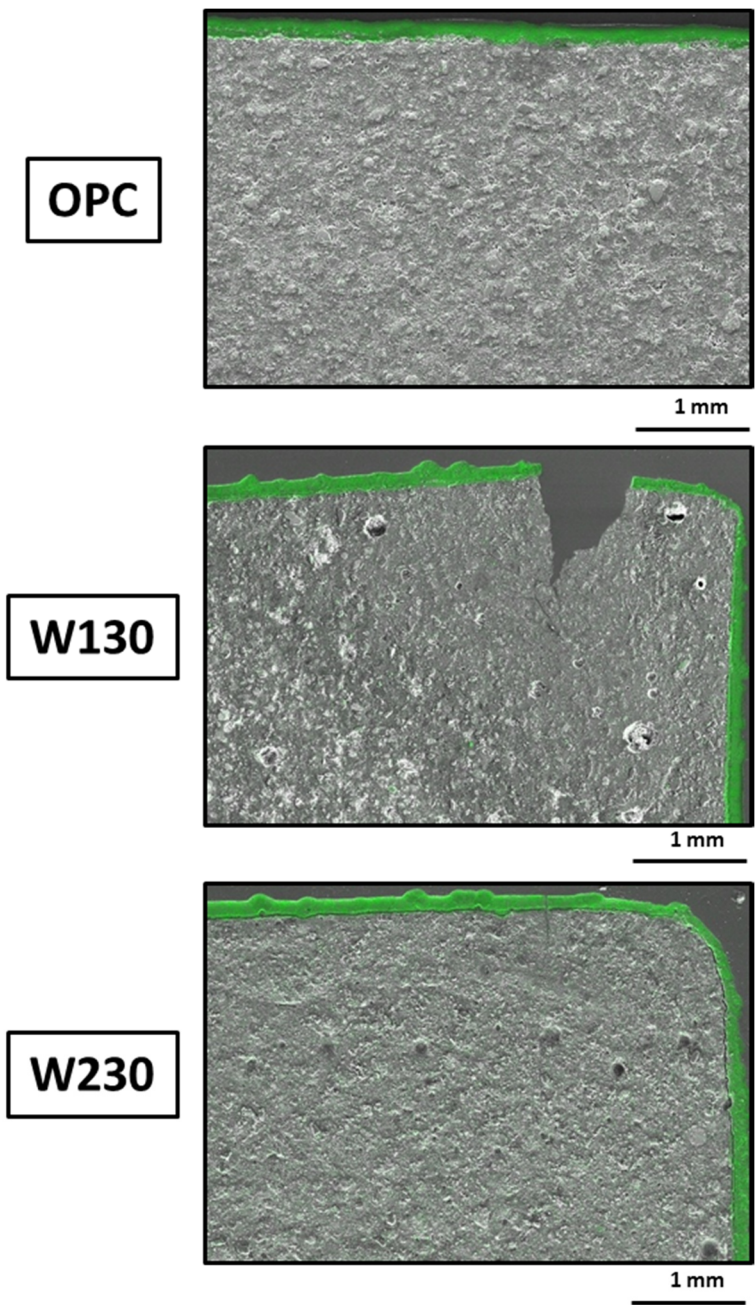


Fig. 198 Mapeo realizado en probetas tras inmersión en disolución de agua de mar

1.6 Comportamiento mecánico de las probetas

1.6.1 Resistencias a flexotracción

En la **Fig. 199**, se muestra la evolución de las resistencias mecánica a flexotracción (R_F) para los tres cementos en las diferentes soluciones a 14, 56 y 90 días.

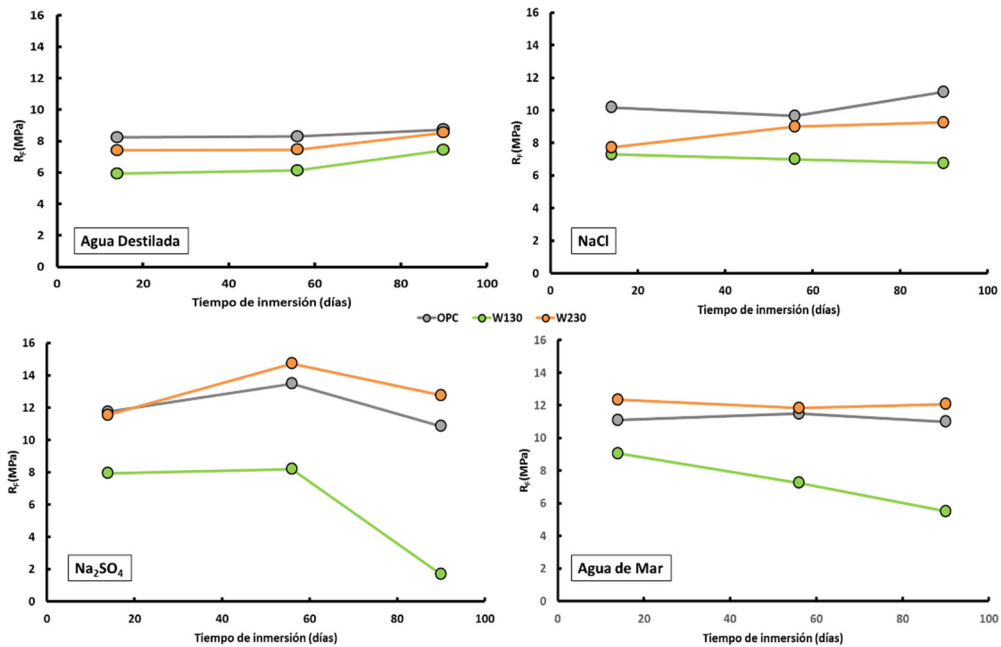


Fig. 199 Resistencias a flexotracción para diferentes cementos en diferentes medios agresivos

Se observa que las resistencias a flexotracción tienen diferentes tendencias en función del medio agresivo y del cemento mezcla objeto de estudio.

Cuando las probetas se sumergen en agua destilada, las resistencias a flexotracción experimentan una tendencia típica durante la hidratación de pastas de cemento, es decir, un aumento con el tiempo de hidratación.

En este medio de referencia se refleja que la incorporación de RCD en el cemento, provoca una mejora en el comportamiento mecánico de las pastas a partir de 56 días. Este hecho, queda reflejado al estudiar las diferencias existentes con el OPC. Con la incorporación de un 30% de W1 y W2, aun obteniéndose resistencias inferiores a las obtenidas por el OPC la disminución observada con respecto a la referencia es en todos los casos, inferior al porcentaje de sustitución. Así tras 90 días de inmersión, la resistencia a flexotracción en los cementos con W130 y W230, se reducen en un 15 y 2.3% respectivamente. Este hecho, es consecuencia del efecto de la reacción puzolánica de los residuos, siendo mayor para W230 por lo que al final de los 90 días de exposición se iguala con el cemento de referencia.

- Exposición al NaCl:

En las pastas de OPC y W230, se observa un incremento de las resistencias después de 90 días, respecto a las resistencias observadas a tan solo 14.

Por el contrario el W130 experimenta una disminución ligera en las resistencias mecánicas a medida que aumenta el tiempo de exposición. Esta tendencia, no era esperable en relación al aspecto visual observado tras la retirada de las probetas después del ataque, al no observarse una alteración visual.

- Exposición al Na_2SO_4 :

En los tres cementos, se observa la misma tendencia en relación a la resistencia a flexotracción.

Se obtiene un aumento de las resistencias a flexotracción hasta 56 días, y a partir de ahí disminuye hasta los 90 días.

Dos tendencias se pueden extraer claramente:

- En el caso de W130, a partir de los 56 días experimenta una disminución muy acusada de la resistencia. Resultados que coinciden con una disminución en la resistencia del 80% entre ambas edades y con el deterioro visualmente observado.
- Comparando OPC y W230, se observa que la incorporación de RCD con elevada actividad puzolánica (W230), mejora la resistencia mecánica a flexotracción respecto al OPC, habiéndose observado previamente en la **Fig. 158** donde este residuo solo mostraba indicios de deterioro, mejorando el comportamiento mecánico frente al W130 y el cemento de referencia.

- Exposición al agua de mar:

Las resistencias a flexotracción apenas se ven afectadas cuando se analizan las resistencias de OPC y W230. Aun así se observa un mejor comportamiento mecánico para W230 como en el caso anterior. Por el contrario el W130 experimenta una disminución progresiva de las resistencias desde el comienzo

del ensayo con una disminución intermedia entre la disolución de NaCl y la de Na₂SO₄.

Soria ³⁴, y Sánchez de Rojas y col. ³⁰, mostraron que la incorporación de materiales puzolánicos provoca que los cementos alcanzaban mejores resistencias a flexotracción, debido a que este tipo de materiales aportan mayor flexibilidad y elasticidad en comparación con el OPC, debido a la naturaleza de los productos de reacción formados a partir de la reacción puzolánica.

1.6.2 Resistencias a compresión

En la **Fig. 200**, se muestra la evolución de las resistencias mecánica a compresión (R_c) para los tres cementos frente a los diferentes medios de exposición durante 14, 56 y 90 días.

366

Al igual que para las resistencias a flexotracción, el comportamiento mecánico a compresión, depende del medio agresivo en el que se sumerjan las probetas, y de la naturaleza de los RCD empleados en la fabricación de los cementos.

Cuando las probetas se sumergen en agua destilada, las resistencias a compresión aumentan con el tiempo de hidratación, tendencia lógica para los tres tipos de cementos, al tratarse de un medio de curado normalizado.

Además, al igual que ha sido observado para las resistencias a flexotracción, la incorporación de RCD, provoca mejoras en las resistencias, puesto que la reducción en un 30% de cemento no se refleja en una disminución del 30% de

las resistencias, únicamente una disminución del 7% en W130, mientras que en W230 se produce un incremento del 1.5% respecto al OPC.

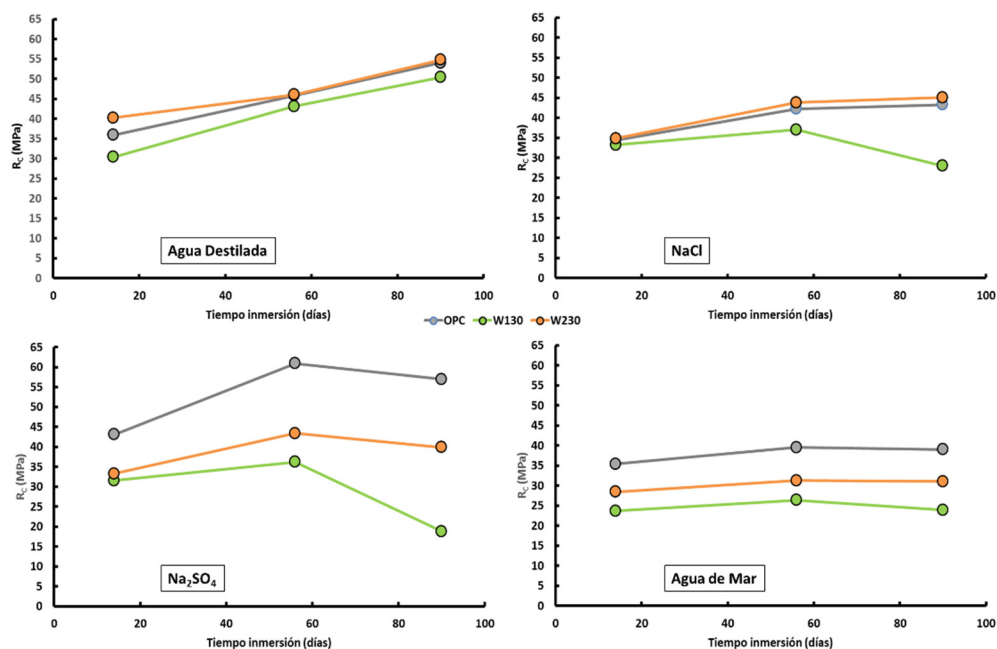


Fig. 200 Resistencias a compresión para diferentes cementos en diferentes medios agresivos

- Exposición al NaCl:

En las pastas de OPC y W230, se observa un incremento de las resistencias del 25 y 29 % respectivamente a 90 días, respecto a las resistencias observadas a tan solo 14 días.

Por el contrario, la pasta W130, alcanza el máximo de resistencia a los 56 días, periodo de inmersión a partir del cual se produce una disminución de en torno al 16 % a los 90 días de exposición.

- Exposición al Na_2SO_4 :

En las tres pastas de cemento se observa una tendencia similar, aumento de las resistencias hasta los 56 días de exposición, y posteriormente una disminución hasta los 90 días, con valores claramente diferentes en función del cemento analizado.

Las mejores resistencias a la compresión se obtienen para la pasta OPC en comparación con los cementos con adición.

Comparando los RCD, se corrobora que el W230 presentaba mayor resistencia a los iones sulfato, debido fundamentalmente a su mayor actividad puzolánica.

- Exposición al agua de mar:

Las resistencias a compresión en este medio agresivo presentan un comportamiento muy similar al causado por el Na_2SO_4 hasta los 56 días de exposición. Sin embargo, las diferencias se encuentran a partir de esta edad donde los cementos OPC y W230 mantienen los valores de resistencias mientras que el W130 experimenta una ligera disminución en su resistencia a compresión.

1.6.3 Índices de corrosión

Los índices de corrosión, también denominados índices de Köch – Steinegger, se obtienen de la relación existente entre la resistencia a flexotracción de las probetas sumergidas en el medio agresivo (R_F') y la resistencia a flexotracción de las probetas sumergidas en el agua destilada (R_F) durante 56 días ¹ (Fig. 201).

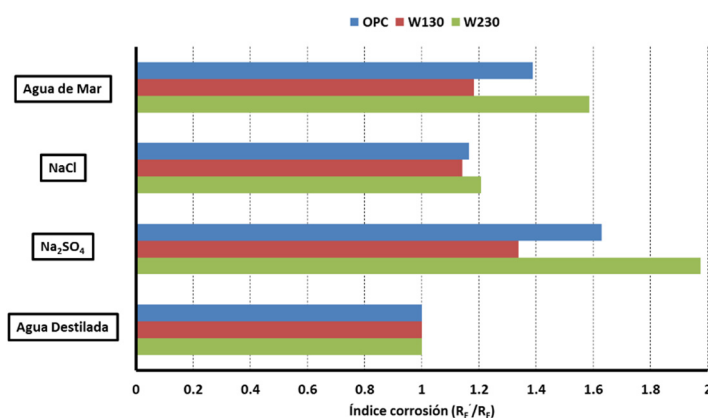


Fig. 201 Índices de corrosión para OPC, W130 y W230

Para que un material se considere como resistente a un medio agresivo según esta metodología, debe tener un índice de corrosión superior a 0.7.

En base a dicho criterio, todos los cementos estudiados pueden ser considerados como resistentes a los medios agresivos empleados, de la misma manera, que en investigaciones previas llevadas a cabo por Sánchez de Rojas y col. ³⁰, los cementos con un 20% de residuo cerámico procedente de los desechos de la industria cerámica presentaban índices de corrosión superiores a 0.7. De la misma manera, Guerrero y col. ³⁵, al estudiar cementos belíticos con cenizas volantes y Goñi y col. ³⁶, en el estudio de cementos ternarios con ceniza volante y lodos de papel calcinados, obtuvieron cementos resistentes a medios agresivos.

La incorporación de un 30% de RCD con elevada actividad puzolánica (W2), provoca una mejora en la durabilidad de las pastas de cemento en comparación con el cemento comercial (OPC), viéndose reflejado en unos índices de corrosión superiores para todas las disoluciones agresivas.

Por el contrario, cuando el contenido de material cerámico en el RCD es inferior (W1), la durabilidad disminuye en comparación con el OPC y W230.

1.7 Porosidad en pastas de cemento expuestas a medios agresivos

La **Tabla XL** recoge los resultados obtenidos mediante porosimetría por intrusión de mercurio, correspondientes a la porosidad total y tamaño medio de poro para OPC, W130 y W230 después de 56 días de inmersión en los diferentes medios analizados.

Tabla XL Datos de porosidad total (%) y tamaño medio de poro (μm) para OPC, W130 y W230

	OPC			
	Agua destilada	NaCl	Na ₂ SO ₄	Agua de mar
Porosidad total (%)	24.73	23.22	22.19	23.29
Tamaño medio poro (μm)	0.038	0.038	0.042	0.038
	W130			
	Agua destilada	NaCl	Na ₂ SO ₄	Agua de mar
Porosidad total (%)	28.23	26.96	26.85	27.94
Tamaño medio poro (μm)	0.035	0.036	0.040	0.037
	W230			
	Agua destilada	NaCl	Na ₂ SO ₄	Agua de mar
Porosidad total (%)	28.18	27.74	25.78	28.13
Tamaño medio poro (μm)	0.031	0.032	0.028	0.034

De los resultados reflejados en la tabla, se puede extraer como conclusión que las porosidades encontradas después de la exposición de los cementos a los medios agresivos, son inferiores a las encontradas en el agua destilada tomada como referencia.

Estos datos, confirman los resultados encontrados por SEM, donde las micrografías mostraban que la mayoría de los nuevos productos formados, como resultado de la reacción de las fases hidratadas del cemento con los medios agresivos, cristalizaban en los poros existentes de la estructura porosa de la matriz cementante. Este hecho provoca un refinamiento de la microporosidad, de la misma manera que: Irassar y col.³⁷ encontraban para cementos tipo V con filler y puzolanas naturales, Al-Amoudi y col.³⁸, cementos tipo I y tipo V, con ceniza volante, humo de sílice y escoria de alto horno, o Wee y col.³⁹ en hormigones que contienen adiciones de escorias y humo de sílice.

Sanchez de Rojas y col.³⁰, también observó el refinamiento de la estructura porosa durante el estudio de la incorporación de desechos cerámicos en la durabilidad de las pastas de cemento, una vez inmersos en ambientes agresivos.

También, Frías y col.²² observaron el mismo fenómeno en el estudio de cementos ternarios basados en la incorporación de ceniza volante y lodos de papel activados térmicamente.

Este refinamiento queda reflejado en las curvas de distribución de tamaño de poro para la edad de 56 días para las tres pastas de cemento estudiadas (**Fig. 202**). Es posible observar que en todos los medios agresivos estudiados, las pastas con adición (W130 y W230) experimentan un mayor refinamiento de la estructura porosa que OPC. Este refinamiento es más evidente para W230 en comparación con W130 debido a la mayor actividad puzolánica del

residuo W2, lo que provoca un aumento en los tamaños de poro inferiores a $0.03 \mu\text{m}$ ⁴⁰.

En relación al tamaño medio de los poros (**Tabla XL**), no se observaron grandes diferencias existentes entre el medio de referencia y los distintos medios agresivos para ninguno de los tres cementos.

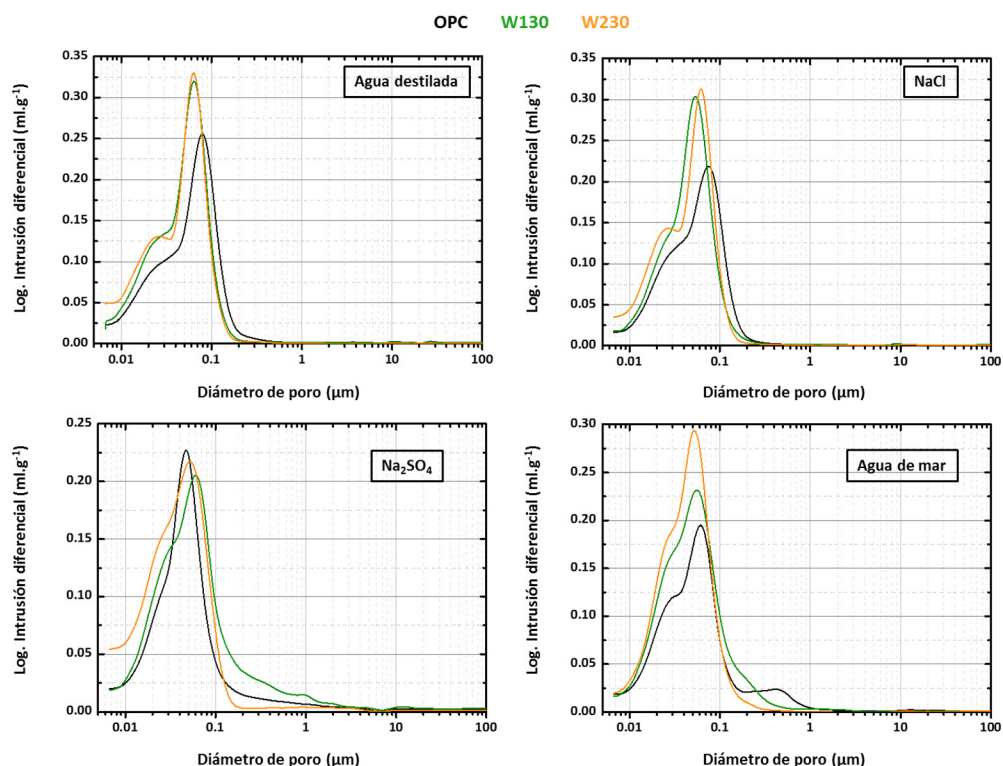


Fig. 202 Curvas de distribución de tamaño de poro para OPC, W130 y W230 en los medios agresivos

Para el caso de la disolución de sulfato sódico, se encontraron aumentos importantes en el OPC y W130. Este hecho puede atribuirse y a la vista del aspecto deteriorado de las probetas tras la exposición a esta disolución (**Fig. 158**), a la aparición de fisuras, dando lugar a un proceso de desnaturalización de la probeta.

En base a las clasificaciones que los autores han establecido para los tamaños de poro y que fueron discutidas en la sección 5 del presente capítulo, se presentan en la **Fig. 203**, la relación existente entre el porcentaje de tamaños de poro $> 0.1 \mu\text{m}$ y los correspondientes a tamaños inferiores a este valor, para todos los cementos y disoluciones estudiadas.

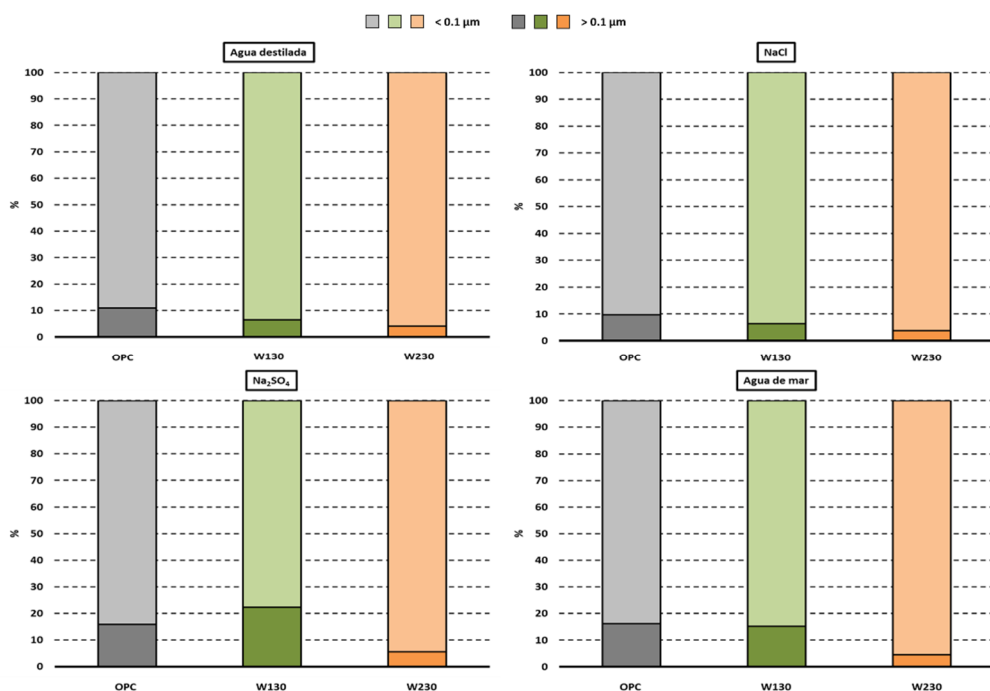


Fig. 203 Distribución de tamaños de poro (%)

A la vista de los resultados, es posible generalizar la tendencia existente entre la distribución de los tamaños de poro. A excepción de la inmersión de W130 en la disolución de sulfato sódico, se observa en todos los casos que los cementos con adición presentaban estructuras más densas como consecuencia de la reducción de los porcentajes de poros con tamaños superiores a $0.1 \mu\text{m}$.

Es solo en la mencionada exposición a la disolución de sulfato sódico, donde el W130 ve aumentado en gran medida el contenido de poros superiores a 0.1 μm , consecuencia de la fisuración y desprendimientos de pasta de cemento tenida lugar durante el ataque y mostrado en la **Fig. 158**.

Esta evolución de los tamaños de poro está en consonancia con los resultados mecánicos de las probetas, ya que hay una relación directa entre porosidad y resistencias, de tal manera que un proceso de refinamiento de poros trae consigo una ganancia de resistencias y viceversa.

2 Durabilidad de pastas de cemento frente a la carbonatación acelerada

El estudio de la durabilidad de las pastas de cemento frente a la carbonatación acelerada, se realizó empleando la metodología expuesta en el capítulo de técnicas instrumentales y metodologías de ensayo.

374

La carbonatación es un tipo de ataque muy común en matrices basadas en cemento y generalizada a nivel mundial por el aumento de los gases con efecto invernadero. El proceso comienza cuando el CO_2 penetra en la matriz cementante, produciendo aniones HCO_3^- y CO_3^{2-} , los cuales reaccionan con el Ca^{2+} procedente de la portlandita, silicatos cálcicos hidratados y aluminatos cálcicos hidratados, presentes en las matrices y precipitando en forma de carbonato cálcico (CaCO_3)¹⁻⁵. Para ello, las probetas se ensayan a carbonatación acelerada durante las primeras horas de carbonatación, finalizando el ensayo a 14 horas de exposición.

2.1 Análisis preliminar de las probetas carbonatadas

2.1.1 Frente de carbonatación

En la Fig. 204, a modo de ejemplo, se muestra el aspecto visual de las probetas fabricadas con OPC, W130 y W230, después de 14 horas de carbonatación.

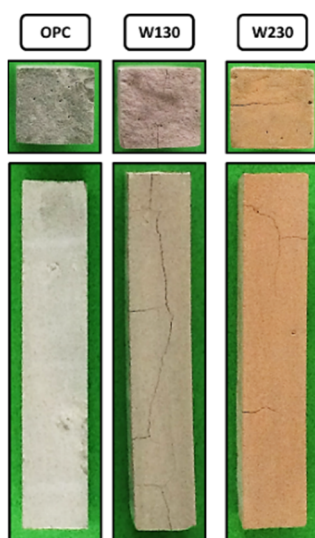


Fig. 204 Aspecto visual de las probetas de pasta de cemento a 14 horas de CO_2 . (a) OPC, (b) W130 y (c) W230

Se observa como las probetas amasadas con el OPC, se encuentran inalteradas al finalizar el ensayo (14 horas); embargo, los cementos con RCD muestran fisuras en su superficie.

Para comprobar el efecto de la carbonatación en las muestras ensayadas, se realizó el ensayo de fenolftaleína ^{2, 6, 7}, mostrándose en las Fig. 205 a Fig. 207, los frentes de carbonatación del CO_2 para OPC, W130 y W230 respectivamente.

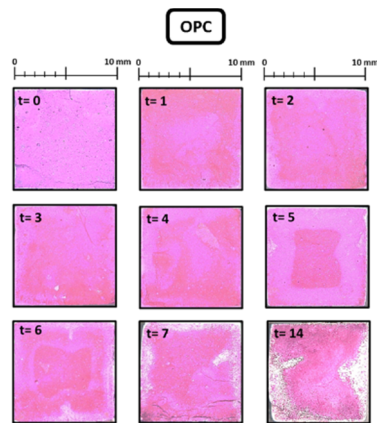


Fig. 205 Estudio de la carbonatación de las pastas OPC

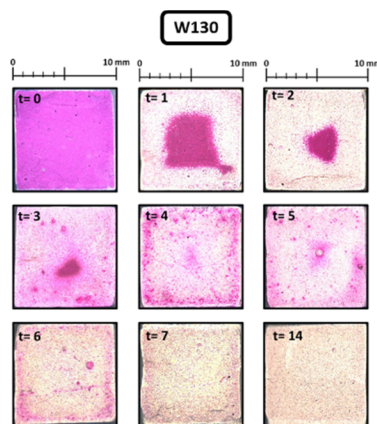


Fig. 206 Estudio de la carbonatación de las pastas W130

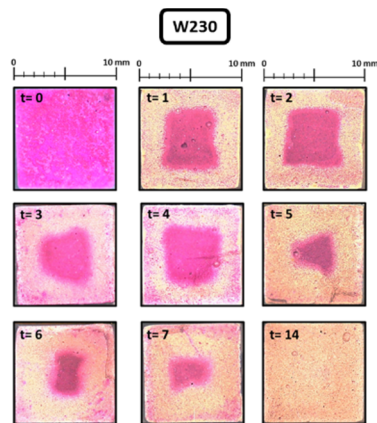


Fig. 207 Estudio de la carbonatación de las pastas W230

La fenolftaleína, es un indicador de pH, cuyo intervalo de viraje se sitúa entre 9.8 y 8, pasando de una coloración magenta para pH superiores a 10, a rosáceo para valores comprendidos en el intervalo de viraje, e incolora para pH inferiores a 8⁸. Por tanto, en base a la naturaleza de la fenolftaleína como indicador, a la naturaleza básica ($\text{pH} \approx 12.50$) de la matriz cementante y a la mayor acidez de los productos formados a partir de la reacción de los productos de hidratación con el CO_2 , es posible valorar la carbonatación experimentada en las probetas con el tiempo de exposición.

En la Fig. 208, se representa el frente de carbonatación de carbonatación para las tres pastas de cemento a 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 14 horas.

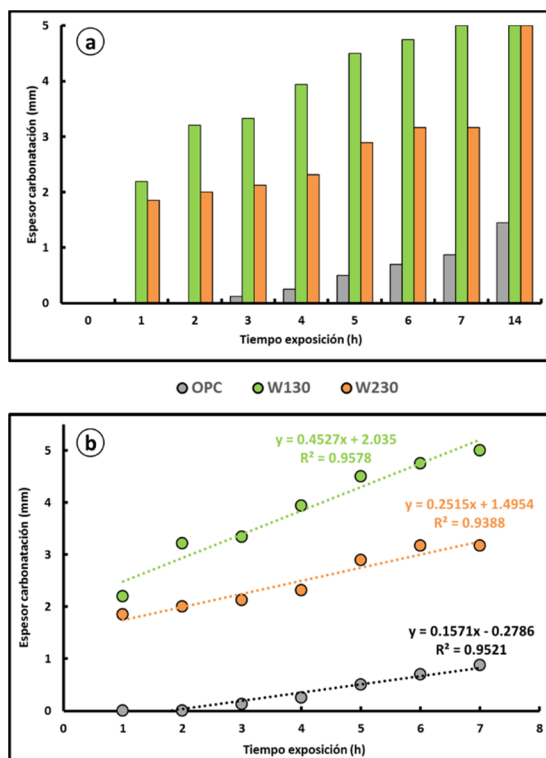


Fig. 208 (a) Evolución del espesor de la carbonatación con el tiempo para OPC, W130 y W230.
(b) Ajuste matemático para la evolución del espesor de carbonatación hasta 7 h

A la vista de las representaciones en la **Fig. 208a**, se refleja que, para un mismo intervalo de tiempo de exposición, las pastas con 30% de RCD son las que experimentan menores resistencias a la carbonatación en comparación con el OPC. Dentro de ambos residuos, el que presenta pero comportamiento corresponde con el W1, el cual presentaba menor actividad puzolánica.

En la **Fig. 208b**, se representa el ajuste lineal correspondiente al intervalo de tiempo de exposición comprendido entre 1 y 7 horas (tiempo al cual W130 ha alcanzado la máxima profundidad de 5 mm, correspondientes a probetas prismáticas de 1x1x6 cm).

De las pendientes obtenidas a partir de las ecuaciones de ajuste, es posible cuantificar las diferentes velocidades de carbonatación para los tres cementos analizados. De esta manera, se obtiene que los cementos con adición se carbonatan 2.81 y 1.56 (W130 y W230 respectivamente) veces más rápido que el OPC. Estos resultados son similares a los obtenidos por Frías y Goñi ⁸ en cementos elaborados con un 21% de mezcla binaria de puzolanas (residuos papeleros activados y ceniza volante), cuyo resultados revelaron que se carbonataban 2.2 veces más rápido que el OPC. Comparando ambos RCD, la velocidad de carbonatación del W130 es un 80% superior a la del W230.

2.1.2 Evolución del pH

El pH de las pastas de cemento carbonatadas se realizó una vez finalizado cada uno de los tiempos de exposición. Para llevar a cabo dicho ensayo, se disolvieron 0.5 g de las pastas en 3 ml de agua destilada. La mezcla se mantiene durante 24 horas a temperatura ambiente, después de lo cual, se filtra el sólido y se mide el pH en el líquido.

En la **Fig. 209** se representa la evolución del pH medido para las tres pastas de cemento y para los tiempos de 0, 3, 6, 7 y 14 horas.

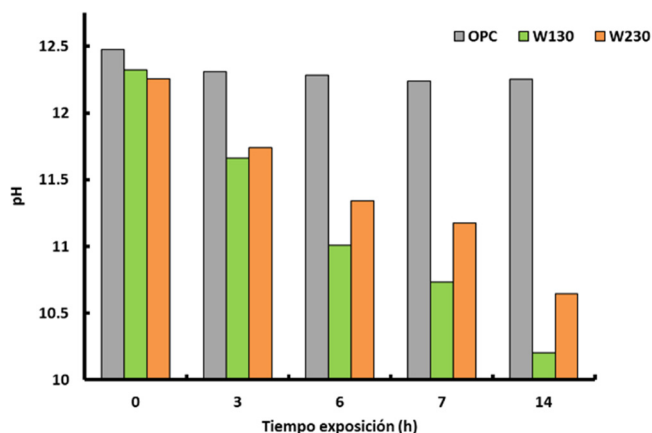


Fig. 209 Evolución del pH de las pastas de cemento carbonatadas para OPC, W130 y W230

A la vista de los valores obtenidos, se observa que el pH de las pastas OPC era superior al encontrado en las pastas de W130 y W230. Estas diferencias de pH entre OPC y cementos con residuos, se deben principalmente a la reacción puzolánica de los cementos mezcla, los cuales presentan menor contenido de portlandita ^{2,9}. La incorporación de los RCD, con capacidad de reaccionar con la cal, provoca una disminución en el contenido en portlandita formada durante la hidratación (sección 5 del presente capítulo), y como una consecuencia de ello, una disminución en el pH de las pastas de cemento con el tiempo de reacción. Las reacciones cinéticas que se desarrollan con la carbonatación se investigan a continuación mediante diferentes técnicas instrumentales.

2.2 Estudio de la carbonatación acelerada mediante DRX

En las Fig. 210 a Fig. 212, se exponen los difractogramas correspondientes a las pastas de cemento OPC, W130 y W230 a 0, 3, 7 y 14 horas exposición en atmosfera saturada de CO₂, considerando como tiempo cero a las probetas curadas en agua durante 28 días, previas al ensayo de carbonatación.

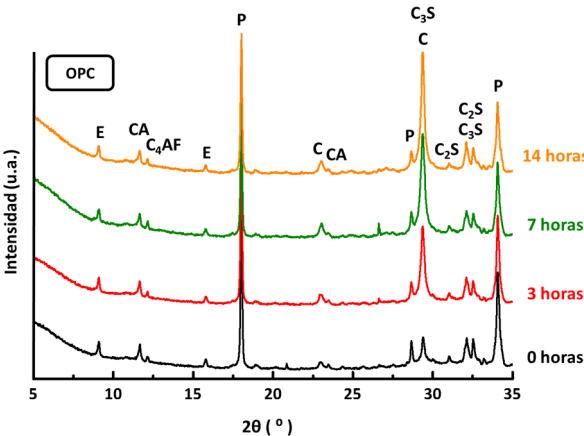


Fig. 210 Diagramas de difracción correspondientes a las pastas OPC a 0, 3, 7 y 14 horas de carbonatación

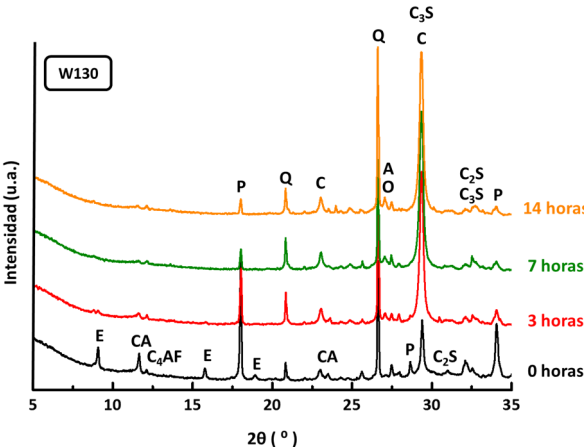


Fig. 211 Diagramas de difracción correspondientes a las pastas W130 a 0, 3, 7 y 14 horas de carbonatación

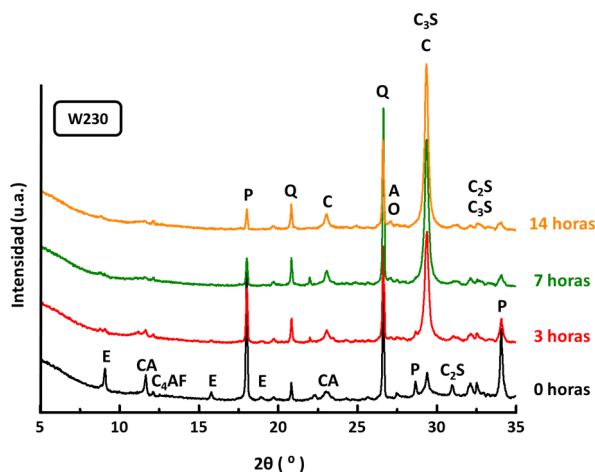


Fig. 212 Diagramas de difracción correspondientes a las pastas W230 a 0, 3, 7 y 14 horas de carbonatación

Las fases mineralógicas reflejadas en los difractogramas, son equivalentes a las encontradas durante el estudio de la hidratación de las pastas de cemento: etringita (E), monocarboaluminatos (CA), fase ferrítica (C_4AF), portlandita (P), calcita (C), silicato bicálcico (C_2S), silicato tricálcico (C_3S) y las fases presentes debidas a la incorporación de RCD como cuarzo (Q), anortita (A) y ortoclasa (O). No se detecta por tanto, la formación de nuevos compuestos durante el ensayo de carbonatación acelerada.

Sin embargo, se observan cambios importantes en las intensidades de los máximos de difracción correspondientes a la calcita, portlandita y etringita. Estos cambios son análogos a los encontrados por Castellote y col. (con diferentes concentraciones de CO_2), Hyvert y col. (en diferentes tipos de cementos), y por Goñi y col. (en cementos con diferentes contenidos en álcalis). En todos los casos se observa la disminución del máximo de la portlandita, y desaparición correspondiente a la etringita y carboaluminatos¹⁰⁻¹². Por el contrario, en el presente trabajo de investigación, no se han detectado mediante DRX otros polimorfos del

carbonato cálcico, a diferencia de los resultados expuestos por Borges y col. que si han detectado aragonito y vaterita ⁵ .

En las **Fig. 213** a **Fig. 215**, se muestran con más detalle la zona entre 8,5 y 12,5° previamente expuestos (**Fig. 210** a **Fig. 212**), donde aparecen los máximos de difracción más importantes para la etringita (9.06°) y el monocarboaluminato (11.68°), productos obtenidos de la hidratación de los componentes iniciales del cemento de partida.

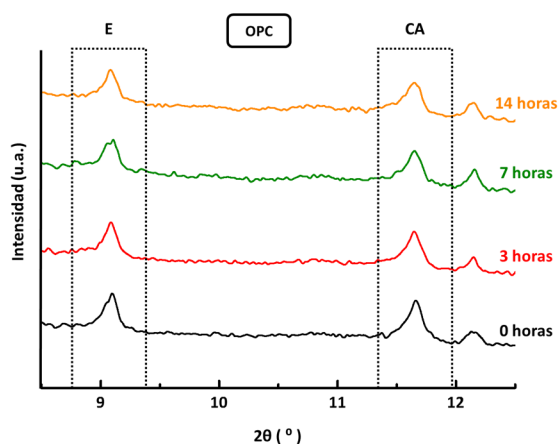


Fig. 213 Evolución en los máximos de difracción de la etringita y el monocarboaluminato en las pastas OPC

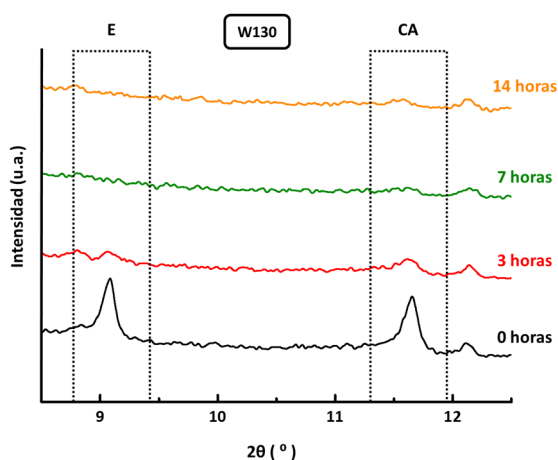


Fig. 214 Evolución en los máximos de difracción de la etringita y el monocarboaluminato en las pastas W130

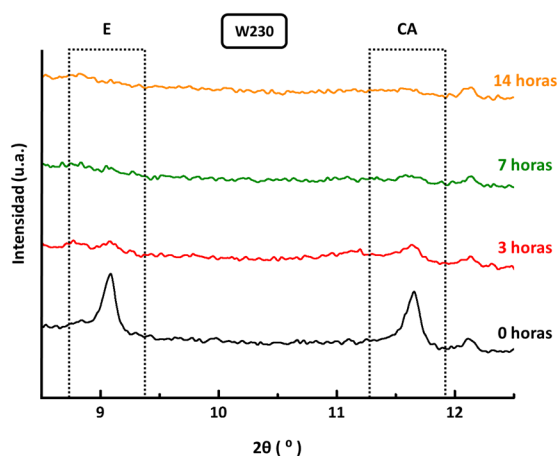


Fig. 215 Evolución en los máximos de difracción de la etringita y el monocarboaluminato en las pastas W230

A la vista de los resultados, se refleja las diferentes evoluciones observadas para las pastas de cemento estudiadas. Mientras que en los difractogramas correspondientes a la carbonatación del OPC apenas se observan disminuciones en las intensidades de ambos máximos, en los difractogramas correspondientes a W130 y W230, llegan a desaparecer con el transcurso del tiempo de exposición.

Las ampliaciones para un mejor estudio de los máximos de difracción de la calcita (29.36°) y la portlandita (34.10°), se muestran en las **Fig. 216** a **Fig. 218**, (intervalo 2θ comprendido entre 28 y 35°).

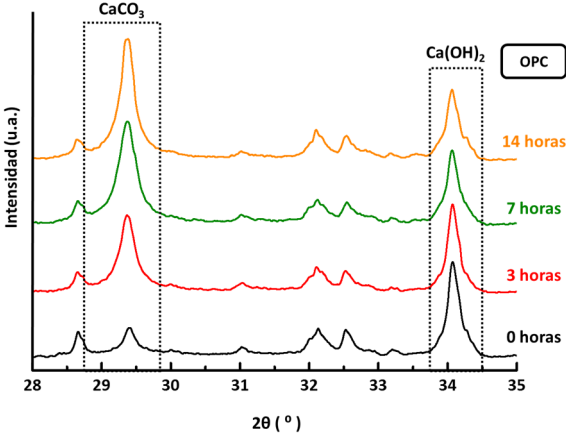


Fig. 216 Evolución en los máximos de difracción de la calcita y la portlandita en las pastas OPC

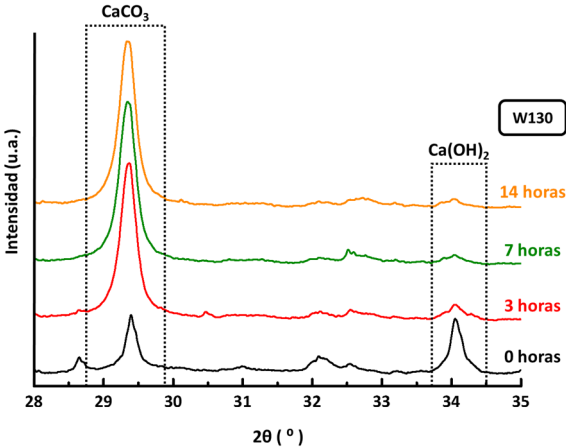


Fig. 217 Evolución en los máximos de difracción de la calcita y la portlandita en las pastas W130

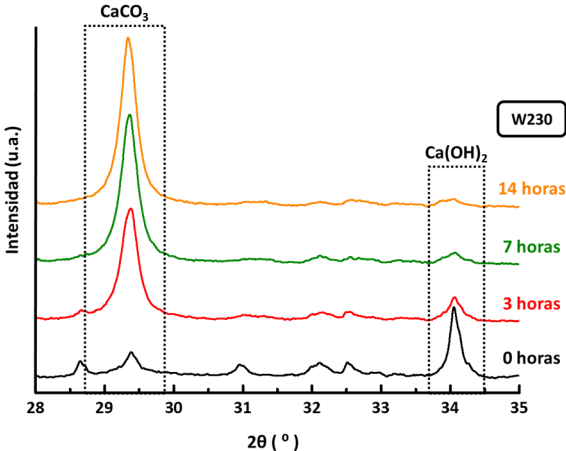


Fig. 218 Evolución en los máximos de difracción de la calcita y la portlandita en las pastas W230

Las evoluciones de los difractogramas de DRX con el tiempo de exposición reflejan que los máximos de difracción correspondientes al CaCO_3 y a la portlandita experimentan evoluciones contrapuestas para todas las pastas de cemento estudiadas. A medida que las probetas son expuestas al CO_2 , el máximo de difracción correspondiente a la calcita incrementa su intensidad, en detrimento del máximo correspondiente a la portlandita.

Los resultados obtenidos mediante DRX en las Fig. 213 a Fig. 218, reflejan claramente la reacción existente entre el dióxido de carbono y los productos de hidratación cálcicos formados durante la reacción de hidratación de las partículas anhidras del cemento y de la reacción puzolánica.

Es fácil comparar el efecto del CO_2 en las probetas según el cemento analizado. En la Fig. 219, recoge los difractogramas de DRX correspondientes a la calcita y portlandita para OPC, W130 y W230 a 14 horas de exposición.

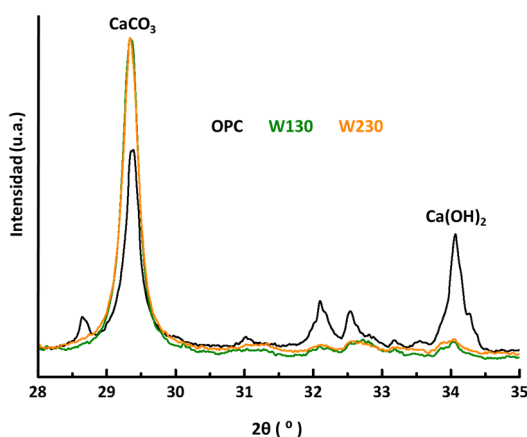


Fig. 219 Comparativa entre los máximos de difracción de la calcita y portlandita a 14 horas de carbonatación en las pastas OPC, W130 y W230

Son claras las diferencias existentes en los contenidos de calcita entre el OPC y los cementos mezcla, así como en el contenido de portlandita, producto de

hidratación, que para W130 y W230, prácticamente desaparece en detrimento de la formación del carbonato cálcico, tras 14 horas de exposición. Hechos, que son consecuencia de una mayor carbonatación en W130 y W230 en comparación con el OPC, tal y como previamente ha sido observado con el ensayo de la fenolftaleína.

Por el contrario, no se aprecian diferencias significativas entre W130 y W230 en relación a la disminución de portlandita y la formación de carbonato cálcico formado por DRX.

2.3 Estudio de la carbonatación acelerada mediante ATD/TG

En las Fig. 220 a Fig. 222, se recogen los diagramas de ATD (a) y TG (b) para OPC, W130 y W230 respectivamente, correspondientes a tiempos de exposición de 0, 3, 7 y 14 horas.

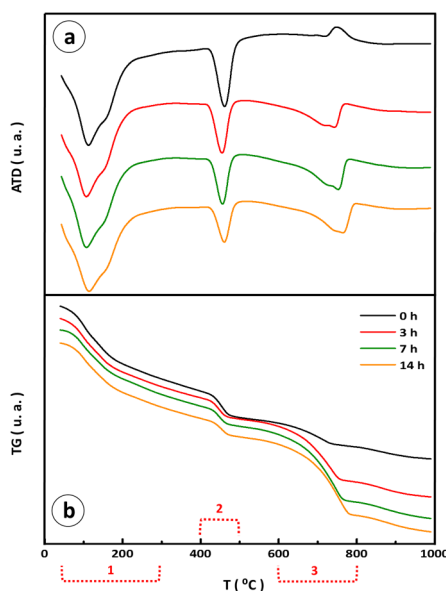


Fig. 220 (a) ATD y (b) TG correspondiente al cemento OPC para tiempos de exposición al CO₂ de 0, 3, 7 y 14 horas

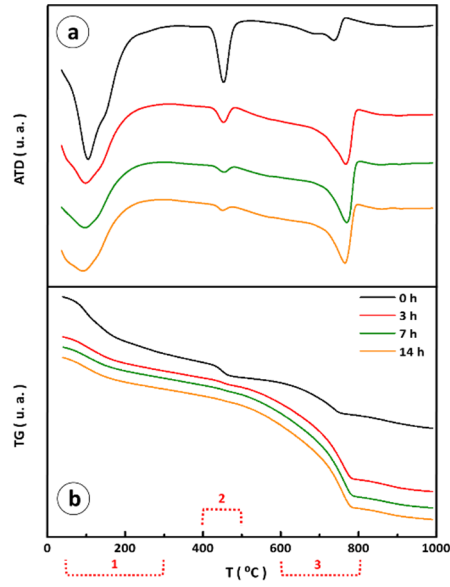


Fig. 221 (a) ATD y (b) TG correspondientes al cemento W130 para tiempos de exposición al CO_2 de 0, 3, 7 y 14 horas

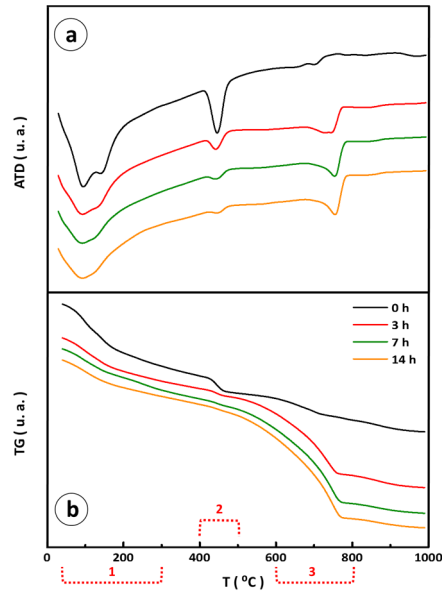


Fig. 222 (a) ATD y (b) TG correspondientes al cemento W230 para tiempos de exposición al CO_2 de 0, 3, 7 y 14 horas

Para las tres muestras, se diferencian claramente tres intervalos de temperaturas ^{8, 5, 13–15}:

- El primer intervalo, comprendida entre 50 y 300 °C, donde es posible evaluar la influencia que la exposición al CO₂ tiene sobre los productos de hidratación formados. En este intervalo se distinguen tres picos endotérmicos:

El primero de ellos, centrado a una temperatura aproximada de 50°C, el segundo a temperaturas entre 105 y 110 °C, y por último, el pico endotérmico localizado en torno a 150 – 160 °C. La presencia de los picos endotérmicos mencionados, ha sido discutida previamente en la sección 5 del presente capítulo.

A la vista de las figuras, para los cementos W130 y W230 se observa una disminución de la intensidad de esta banda con el tiempo de exposición, así como un ensanchamiento de la misma, dando lugar a picos menos definidos. Este fenómeno, no se observa para las bandas correspondientes al cemento OPC. Este hecho estaría relacionado con la carbonatación parcial de las fases hidratadas cálcicas por el efecto del CO₂, como era mencionado anteriormente.

- El segundo intervalo, entre 400 y 500 °C, con una banda debida a la deshidroxilación de la portlandita, pudiéndose observar una disminución en dicho pico endotérmico en los tres cementos analizados con el tiempo de exposición.
- El tercer intervalo de temperaturas, es el comprendido entre 600 y 800 °C, debido a la descarboxilación de la calcita presente en las pastas. La intensidad de la banda aumenta con la exposición al CO₂, como una consecuencia de la carbonatación de las fases hidratadas cálcicas

En la **Tabla XLI**, se muestra las pérdidas de masa debidas a la deshidroxilación de las pastas durante la primera región de temperaturas (50 – 300 °C), y con una relación directa con el contenido de productos de hidratación en las mismas.

En la **Tabla XLII**, se recogen los contenidos de portlandita en las pastas de cemento (calculados a partir de la deshidroxilación del $\text{Ca}(\text{OH})_2$), y de forma análoga, y en base a la descarboxilación que tiene lugar al incrementar la temperatura entre 600 y 800 °C, se calcula el contenido en carbonato cálcico en las pastas para los 4 periodos de exposición, **Tabla XLIII**.

Tabla XLI Contenido de pérdida de masa (%) para el intervalo de temperaturas entre 50 y 300 °C

Tiempo de Exposición (horas)	Pérdida de masa (%)		
	OPC	W130	W230
0	11.34	10.85	11.07
3	10.61	6.605	7.476
7	10.15	6.059	7.149
14	10.06	5.979	6.259

Tabla XLII Contenido de portlandita (%) para el intervalo de temperaturas entre 400 y 500 °C

Tiempo de Exposición (horas)	Contenido portlandita (%)		
	OPC	W130	W230
0	17.27	12.82	12.35
3	13.88	7.11	7.78
7	13.22	7.8	7.83
14	12.07	7.84	8.24

Tabla XLIII Contenido de calcita (%) para el intervalo de temperaturas entre 650 y 800 °C

Tiempo de Exposición (horas)	Contenido calcita (%)		
	OPC	W130	W30
0	8.61	14.81	8.77
3	20.09	34.45	25.16
7	24.39	37.64	30.27
14	25.64	37.8	31.05

Los resultados numéricos mostrados, corroboran que las pérdidas de peso disminuyen con el tiempo de exposición, lo cual correspondería con una menor presencia de fases hidratadas en el intervalo comprendido entre 50 y 300 °C (**Tabla XLI**).

Se observa una disminución en el contenido de portlandita a lo largo del ensayo para las tres pastas de cemento estudiadas (**Tabla XLII**), como era esperado ya que sería la primera fase que reacciona con el CO₂; mientras que, por el contrario, el contenido en calcita aumenta, para todas las pastas de cemento (**Tabla XLIII**). Los resultados obtenidos durante el estudio de la carbonatación acelerada de pastas de OPC y con la incorporación de RCD, son análogos a cementos basados en lodos de papel activado y cenizas volates estudiados, donde también se observaban picos de menor intensidad ⁸.

En la figura **Fig. 223**, queda claramente reflejada dicha tendencia en el incremento del carbonato cálcico en los cementos, representándose dicho aumento tomando como cero, el contenido en CaCO₃ en las muestras iniciales (28 días de curado) antes del ensayo de carbonatación.

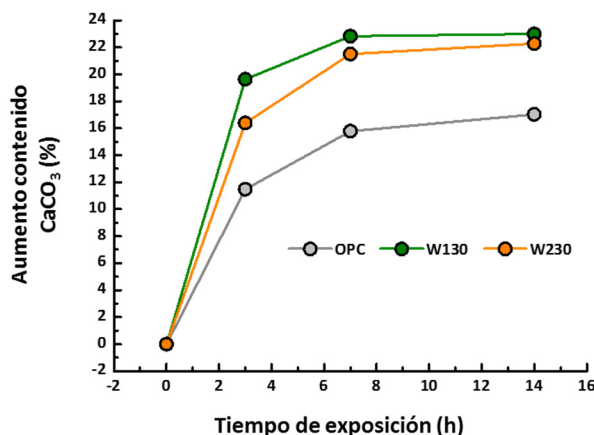


Fig. 223 Incremento en el contenido de calcita (%) durante las 14 horas de exposición al CO_2

Los tres cementos experimentan un fuerte aumento en el contenido de calcita durante las 3 horas de exposición, reduciéndose posteriormente su velocidad de formación entre 3 y 7 horas, y finalmente, con el aumento en el tiempo de exposición (14 horas) se ralentiza considerablemente. Como se ha comentado anteriormente, el cemento OPC presenta una mayor resistencia a la carbonatación con respecto a los cementos con adiciones W130 y W230, aunque es el cemento W130 el que presenta mayor velocidad de carbonatación.

Por otro lado, en contraposición al aumento en el contenido en calcita, se observa una disminución en el contenido tanto de productos de hidratación correspondientes al intervalo de temperatura comprendido entre 50 y 300 °C como en el de portlandita (400 – 500 °C). Esta tendencia, se observa en la Fig. 224, donde se toma como punto cero, el contenido de productos de hidratación totales (intervalo 50 – 300 °C + intervalo 400 – 500 °C), y se representa la evolución en el contenido de productos de hidratación respecto al periodo anterior a la carbonatación frente al tiempo de exposición al CO_2 .

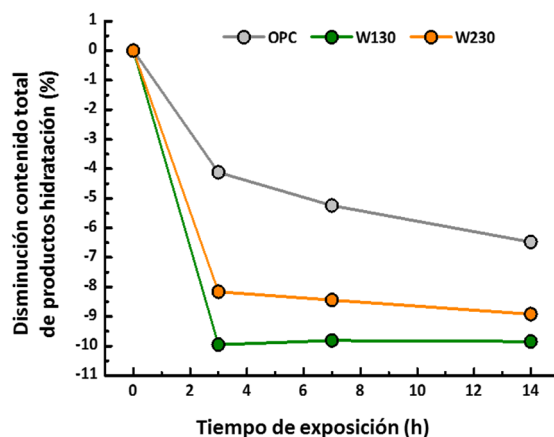


Fig. 224 Disminución en los contenidos relativos de productos de hidratación con el tiempo de exposición al CO_2

A la vista de la **Fig. 224**, y en relación con la **Fig. 223**, se corrobora, un mayor sensibilidad de los cementos con adición al ataque del CO_2 . El cemento con W130 es el que presenta una mayor tendencia a la carbonatación, siendo este, el que incorpora menor contenido en material cerámico en su composición.

En las **Fig. 225** a **Fig. 227**, se representa individualmente para cada uno de los cementos analizados una comparativa de la medida en la que el CO_2 ataca a los productos de hidratación o a la portlandita (en base a como disminuyen cada una de estas fases hidratadas respecto a la suma de ambas).

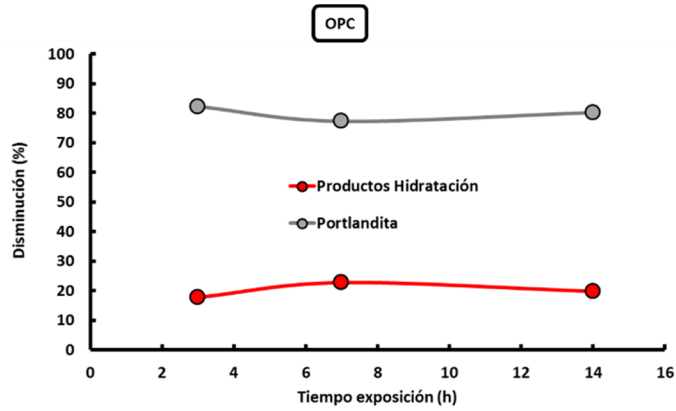


Fig. 225 Evolución en el porcentaje de portlandita y productos de hidratación para el OPC

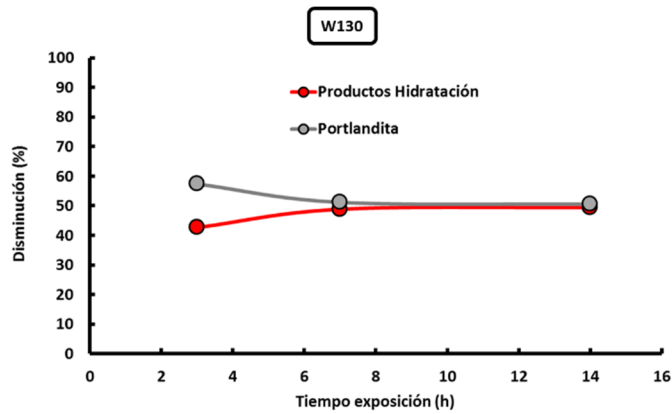


Fig. 226 Evolución en el porcentaje de portlandita y productos de hidratación para el W130

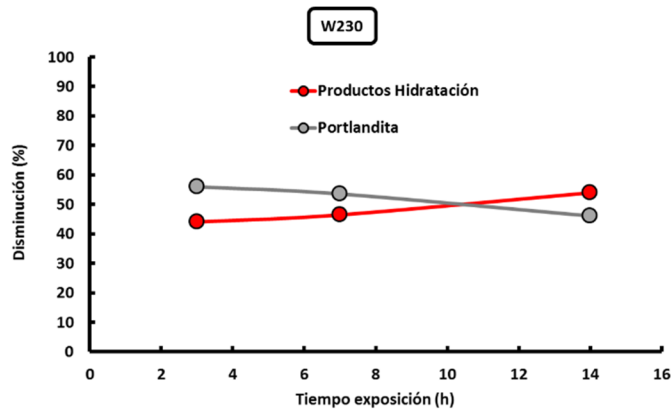


Fig. 227 Evolución en el porcentaje de portlandita y productos de hidratación para el W230

Para los tres cementos analizados (0 y 30% de sustitución) se observan tendencias diferentes por el efecto del CO₂ con respecto a la portlandita y contenido de fases hidratadas.

Esto es debido a la disminución de la portlandita compuesto fácilmente carbonatado para formar calcita a una velocidad más rápida que para el resto de las fases cálcicas, como por ejemplo geles C-S-H ¹⁶.

Con respecto a la carbonatación de las fases hidratadas cálcicas, se observan dos comportamientos diferenciados: Por un lado, en las pastas OPC, el ataque del CO₂ a la portlandita en todo el tiempo de exposición predomina sobre el ataque sobre el resto de productos de hidratación (aproximadamente 80% frente a 20%), y por otro lado, en los cementos con adición, se observa un comportamiento diferente. El menor contenido de portlandita hace que el ataque de CO₂ tenga lugar también en los geles C-S-H, etringita y monocarboaluminatos cálcicos hidratados (productos de hidratación previamente observados mediante DRX), llegándose a producir una inversión respecto al comportamiento del OPC, de la misma manera que Thierry y col. han observado para la carbonatación de pastas de OPC ¹⁶.

A las 14 horas de exposición, la portlandita en el OPC sigue siendo el producto de hidratación que mayor carbonatación sufre, esta tendencia se mantiene en el W130, donde el ataque del CO₂ a la portlandita supone el 51% del total, mientras que para el mismo periodo de ensayo, en W230, la tendencia se invierte, suponiendo el ataque a los productos de hidratación, el 54% frente al 46% del ataque a la portlandita.

2.4 Estudio de la carbonatación acelerada mediante FT-IR

En las Fig. 228 a Fig. 230, se muestran los espectros de FT-IR para las pastas del OPC, W130 y W230 respectivamente, correspondiente al tiempo cero y a 14 días de exposición a la carbonatación.

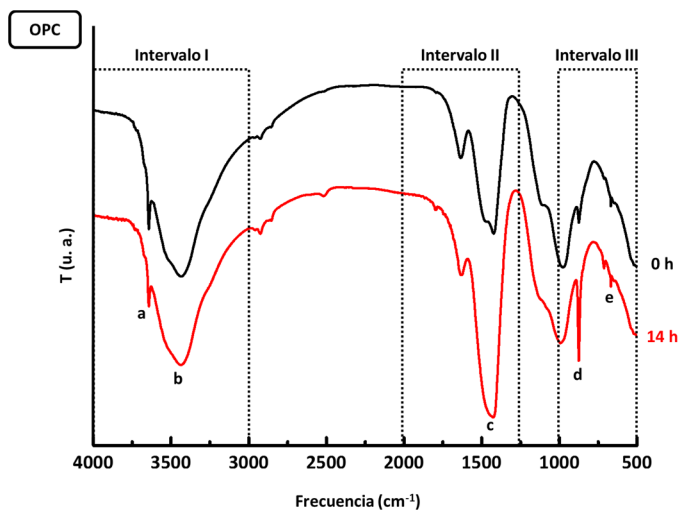


Fig. 228 Espectros de FT-IR para el OPC a 0 y 14 horas de exposición al CO₂

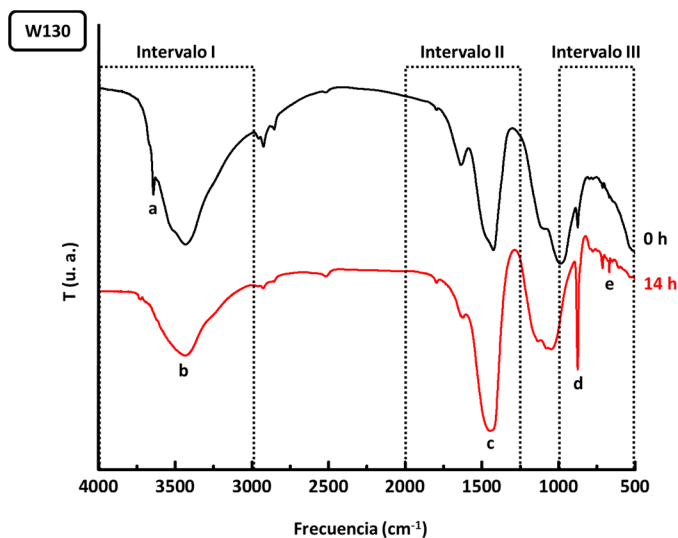


Fig. 229 Espectros de FT-IR para el W130 a 0 y 14 horas de exposición al CO₂

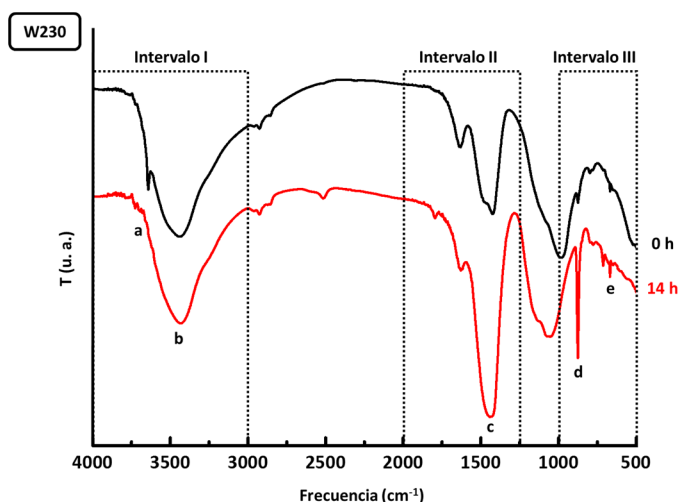


Fig. 230 Espectros de FT-IR para el W230 a 0 y 14 horas de exposición al CO₂

En el estudio de la carbonatación de pastas de cemento mediante FT-IR, se distinguen tres intervalos de frecuencia principales a estudiar:

Intervalo I: Frecuencias comprendidas entre 4000 y 3000 cm⁻¹, donde se identifican dos bandas: La primera muy estrecha, centrada a 3643 cm⁻¹, debida a las tensiones existentes en los enlaces de los grupos hidroxilo, pertenecientes a la portlandita (banda a), y la segunda a 3430 cm⁻¹ (banda b) más intensa y ancha, la cual se debe a las tensiones en el enlace O-H procedentes tanto del agua presente en las muestras como al agua composicional que forma parte de los productos de hidratación formados durante la reacción de hidratación.

Intervalo II: frecuencias comprendidas entre 2000 y 1200 cm⁻¹ donde se localiza una tercera banda (c), correspondiente a las tensiones en los enlaces CO₃²⁻, y por lo tanto, característica de la presencia de carbonatos en las pastas de cemento (1430 cm⁻¹).

Intervalo III: aquellas frecuencias localizadas entre 1000 y 500 cm^{-1} . En esta zona quedan localizadas dos bandas (d y e), que al igual que la banda c, son consecuencia de la presencia de grupos carbonato en las muestras (875 y 713 cm^{-1} respectivamente).

Atendiendo al Intervalo I, en todos los casos, se observa que las bandas correspondientes tanto a la portlandita como a los productos de hidratación (a y b) aumentan a medida que el tiempo de exposición al CO_2 . En el caso concreto de la banda a, esta desaparece en las pastas con W130 y W230 tras 14 horas de ensayo, a diferencia de lo encontrado para el OPC. De forma análoga, se observan disminuciones en la intensidad de la banda b relacionada con el resto de productos de hidratación. Estos hechos corroboran los resultados obtenidos mediante DRX y ATD, que mostraban disminuciones de los productos de hidratación a medida que el tiempo de exposición aumentaba.

En los Intervalos II y III, agrupando las bandas relacionadas con la presencia de carbonatos (c, d y e), se observa como para los tres cementos, estas, aumentan en intensidad con el aumento del tiempo de exposición, relacionándose por tanto, con el incremento en el contenido de carbonato cálcico en las pastas de cemento.

En las **Fig. 231** a **Fig. 233**, se recogen los tres intervalos de frecuencias para el OPC, W130 y W230 respectivamente.

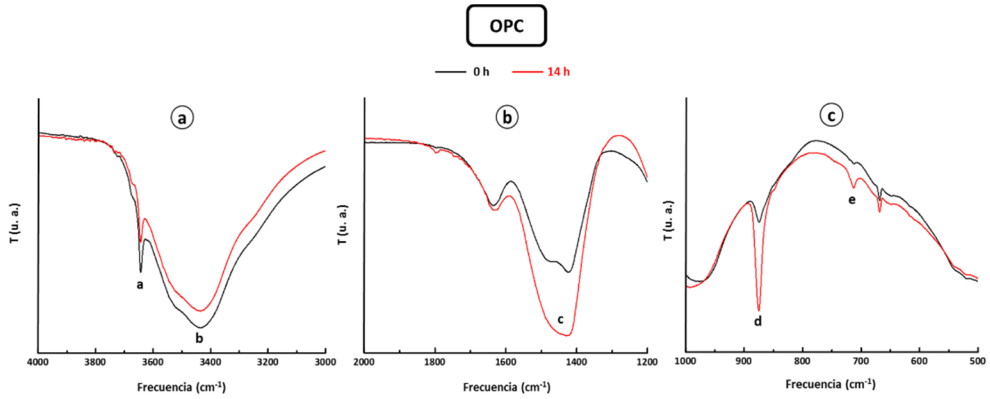


Fig. 231 Intervalos I (a), II (b) y III (c) correspondientes a los espectros de FT-IR del OPC a 0 y 14 horas de exposición al CO₂

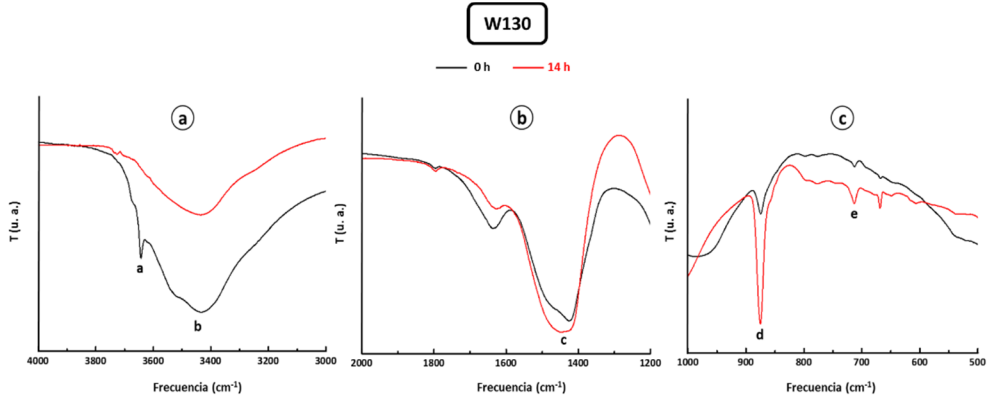


Fig. 232 Intervalos I (a), II (b) y III (c) correspondientes a los espectros de FT-IR del W130 a 0 y 14 horas de exposición al CO₂

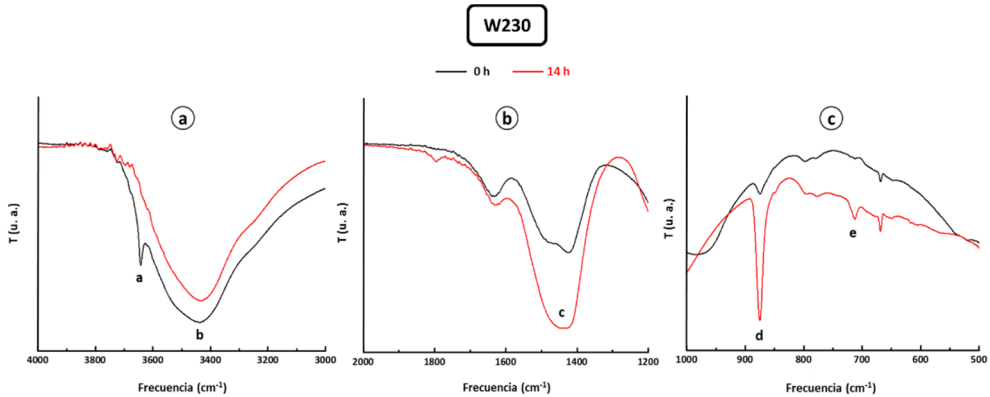


Fig. 233 Intervalos I (a), II (b) y III (c) correspondientes a los espectros de FT-IR del W230 a 0 y 14 horas de exposición al CO₂

2.5 Estudio de la carbonatación acelerada mediante BSE

En el estudio de las pastas de cemento mediante el empleo de la microscopía electrónica por electrones retrodispersados (BSE), es posible determinar la distribución superficial de los elementos mayoritarios que componen la matriz cementante (mapeo). Para lo cual, se seleccionó un área representativa de la superficie de las probetas tras su exposición al CO_2 durante 3, 7 y 14 horas, y tomando como referencia, las probetas denominadas como cero.

El elemento seleccionado para realizar el estudio composicional, fue el carbono, por ser este, un elemento indicativo, de la presencia de carbonatos debidos a la acción del CO_2 sobre los productos de hidratación del cemento.

En la **Fig. 234**, se presenta el mapeo realizado mediante BSE correspondiente al OPC, W130 y W230 para las pastas de cemento tras 0, 3, 7 y 14 horas de exposición al CO_2 . La distribución del carbono, aparece en la figura, en color rojo. La concentración, queda reflejada mediante la saturación de dicho color. Cabe destacar, que para todas las micrografías, el color rojo de mayor intensidad localizado en los bordes, es debido a la resina de naturaleza orgánica en la que las probetas son embutidas para su análisis por esta técnica, por lo que no se corresponde con presencia de carbonatos.

A la vista de la distribución del carbono en las superficies de las pastas, queda reflejado que el contenido de CaCO_3 en el OPC es inferior al mostrado para W130 y W230, comparando periodos de exposición iguales.

Por otro lado, para los cementos con RCD se observan distribuciones equivalentes de carbono para todos los periodos de exposición, salvo para el

tiempo inicial, lo que es debido al mayor contenido en calcita presente en W130 previo al ensayo de carbonatación.

Estos hechos observados, confirman lo anteriormente expuesto tras el estudio mediante otras técnicas instrumentales como DRX, ATD y FT-IR.

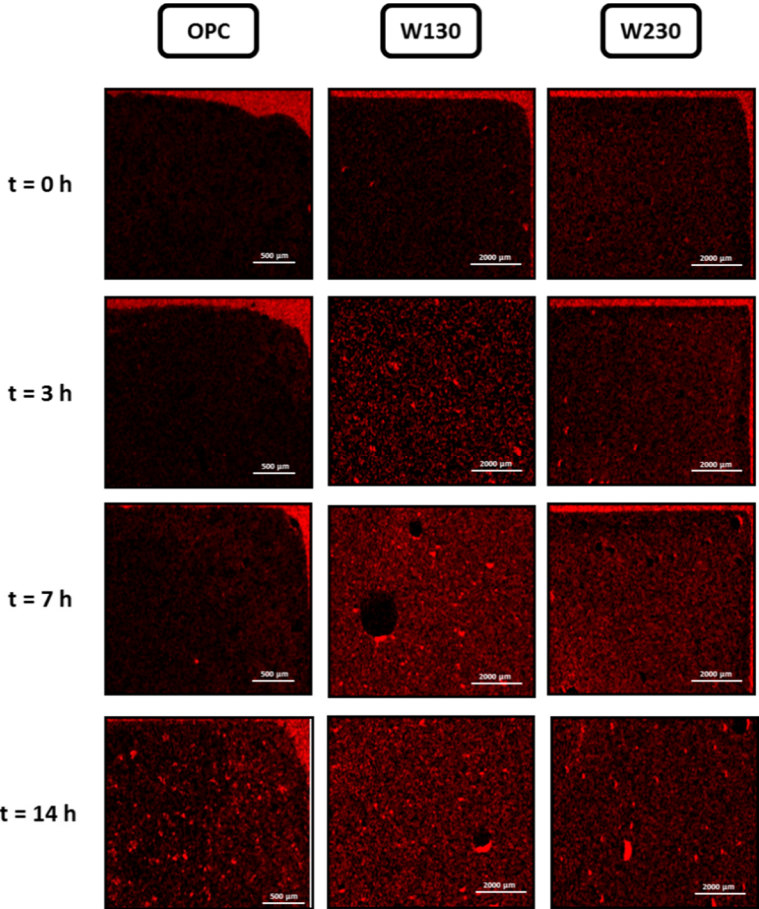


Fig. 234 Distribución superficial del carbono en las pastas de cemento amasadas con OPC, W130 y W230 para 0, 3, 7 y 14 horas de exposición al CO₂

Otro punto a destacar a la vista de las micrografías expuestas en la **Fig. 234**, es el mayor contenido de CaCO₃ presente en los poros de las pastas de cemento.

Esto hecho, queda reflejado claramente en la micrografía de la **Fig. 235**, donde se observa el interior de un poro en la pasta de cemento con W130. En dicho poro, se observa la formación de cristales de carbonato cálcico (coloreados en rojo).

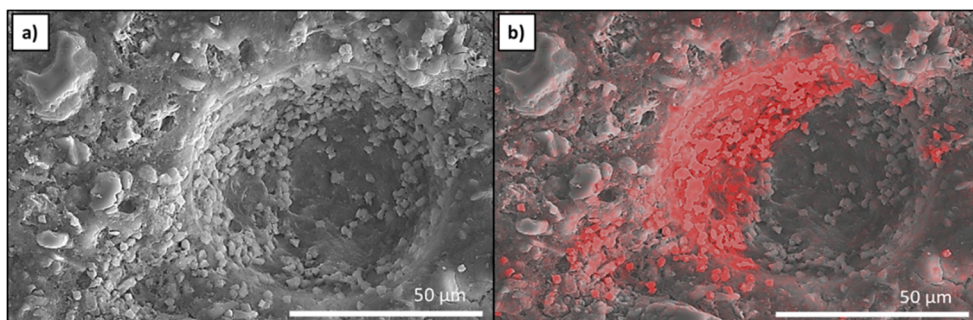


Fig. 235 Micrografía por BSE de un poro con CaCO_3 (a), y distribución superficial del carbono (b)

Como ya se ha observado mediante otras técnicas de análisis utilizadas, el CO_2 difunde a través de las pastas de cemento, para generar la reacción con la portlandita y con los productos de hidratación, provocando la precipitación del carbonato cálcico.

En las pastas estudiadas, se observan ambos fenómenos, tanto la precipitación de la calcita, con morfología cúbica a partir de la portlandita (**Fig. 236**)¹⁶, como su formación a partir del calcio presente en los productos de hidratación, lo que queda reflejado en la **Fig. 237** en la que se observa un ataque del gel C-S-H, debido a la disminución en el contenido en calcio por la formación de cristales de CaCO_3 .

Otros autores como Harris y col. han mostrado que en procesos de lixiviación, menores relaciones Ca/Si en los geles C-S-H son más susceptibles de sufrir ataques por agentes agresivos, entre los que se podrían considerar los procesos

de carbonatación, provocan carbonataciones más rápidas ¹⁷. Resultados que se encuentran en consonancia a los encontrados en el presente trabajo de investigación (descritos previamente en la sección 5 del presente capítulo) sobre el estudio de la hidratación de pastas de cemento, donde el W130 y W230 presentaban relaciones Ca/Si inferiores a las encontradas en el OPC ^{2, 18, 19}. Comparando los cementos W130 y W230 se puede explicar las diferencias existentes en sus velocidades de carbonatación, fundamentándose igualmente en las menores relaciones Ca/Si encontradas en W130.

El mayor ataque a los geles C-S-H en comparación con la portlandita, por el menor contenido en este compuesto, se ve favorecido por la formación de una capa de microcristales de CaCO_3 en la superficie de los cristales de portlandita (**Fig. 236**), precipitación también estudiada previamente por Thiery y col., Rodway y col, y Groves y col., autores mostraron que el carbonato cálcico depositado en la superficie de la portlandita reduce el ataque a estos productos de hidratación, por la formación de una capa que actúa como recubrimiento y protección frente a la carbonatación ^{16, 20, 21}.

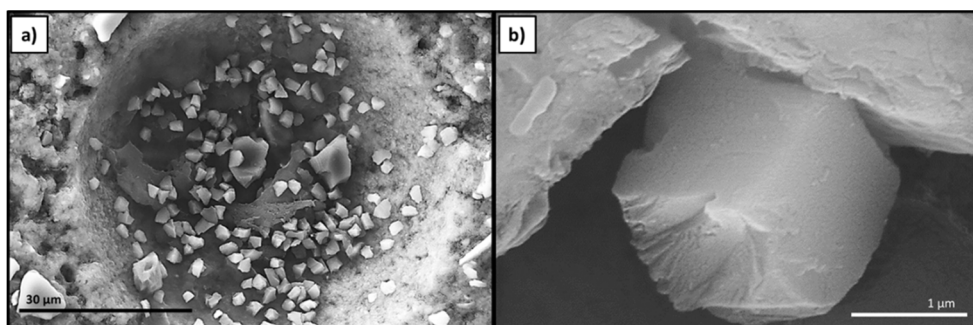


Fig. 236 Micrografía por BSE: (a) precipitación del CaCO_3 a partir de los cristales de portlandita en el poro, (b) morfología de un cristal de CaCO_3

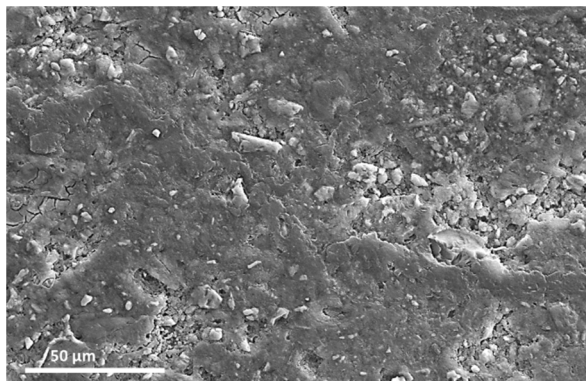


Fig. 237 Micrografía por BSE mostrando agrietamiento producido en el gel C-S-H, como consecuencia de la reacción del ataque del CO_2 para formar CaCO_3

Además de los resultados obtenidos mediante BSE en cuanto a contenido de carbonatos gracias al mapeo, así como la morfología, y localizaciones preferentes para la precipitación de la calcita en las pastas de cemento, ha sido posible advertir, la presencia de fisuras en ambas pastas de cementos con adición (**Fig. 238**). Estas fisuras a nivel microscópico fueron previamente observadas a nivel macroscópico tras la exposición al CO_2 (**Fig. 204**).

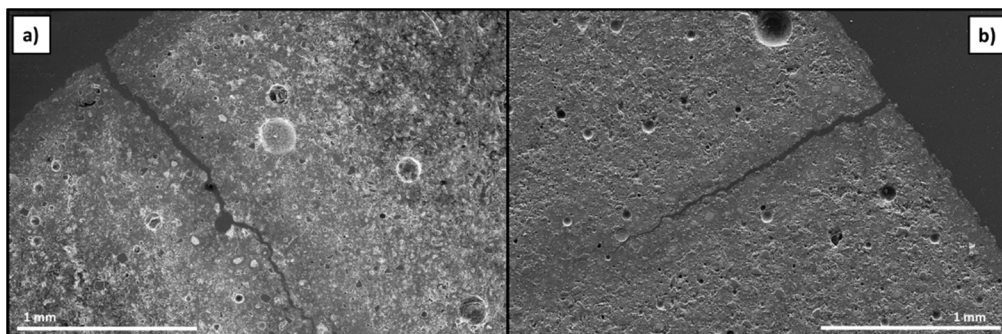


Fig. 238 Micrografía por BSE observándose fisuras aparecidas tras la exposición al CO_2 de las pastas W130 (a) y W230 (b)

2.6 Influencia de la carbonatación acelerada en la porosidad de las pastas de cemento

La estructura porosa en los materiales de base cemento en general, y en las pastas de cemento en particular, desempeñar un papel crucial en la durabilidad de estos materiales, en lo que se refiere al ataque del CO_2 .

Por lo tanto, el estudio de esta estructura es muy importante a la hora de evaluar la influencia que el CO_2 ejerce sobre este tipo de materiales, y las diferencias existentes entre el cemento de referencia (OPC) y los cementos con la incorporación de RCD como adiciones puzolánicas (W130 y W230).

Inicialmente, tras la exposición al CO_2 , se espera una reducción en la porosidad total de las pastas, debida en su mayor parte, a la portlandita que al ser el primer producto de hidratación más vulnerable para la carbonatación, y por otro lado, el volumen de la calcita es superior al volumen de la portlandita entre un 11 – 12% ⁵.

En la Fig. 239 se muestra la evolución de la porosidad total en las tres pastas de cemento, para los diferentes tiempos de 0, 3, 6, 7 y 14 horas de exposición al CO_2 .

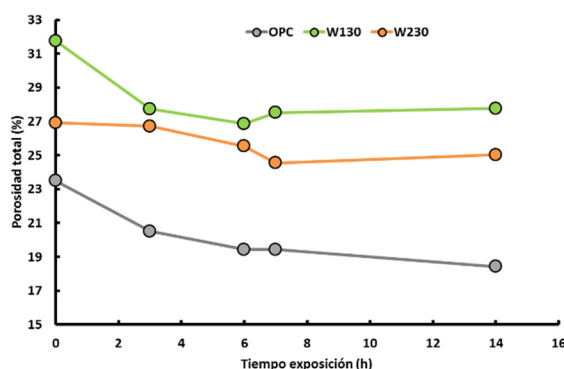


Fig. 239 Evolución de la porosidad total de las pastas OPC, W130, W230

Es posible observar en las figuras que la evolución de la porosidad total presenta dos comportamientos diferenciados. Por un lado, en el OPC, la porosidad disminuye a medida que el tiempo de exposición aumenta. Por otro lado, en las pastas de W130 y W230, se observa una disminución de la porosidad hasta 7 y 14 horas respectivamente, tiempos para los cuales ha sido observado mediante el ensayo de la fenolftaleína que la carbonatación de las probetas era total.

Pastas de cemento con bajas porosidades iniciales, y donde la formación de calcita disminuye la porosidad total, puede prevenir una mayor difusión del CO₂, reduciendo un ataque por carbonatación. Este hecho puede justificar, la menor velocidad de reacción en la carbonatación de pastas de OPC frente a la mostrada por W130 y W230.

Por otro lado, cuando la porosidad es lo suficiente como para permitir una difusión constante del CO₂, además de la reacción de la portlandita, también se produce la reacción de los geles C-S-H, tal y como ha sido mostrado previamente mediante otras técnicas instrumentales. Estas afirmaciones están de acuerdo con los resultados mostrados por Gervais et al. ²², donde esta difusión viene determinada por las diferencias en cuanto a la humedad relativa en las que el ensayo tiene lugar.

La retirada de iones Ca²⁺ crea un exceso de carga negativa, que se compensa con la formación de grupos Si-OH, dando lugar por condensación a enlaces Si-O-Si, aumentando la longitud de la cadena principal de los silicatos, pudiendo provocar fisuración ^{5, 23}. Como consecuencia de esto se produce un aumento de la porosidad total (**Fig. 239**) a nivel macro y microscópicamente (**Fig. 204**, **Fig. 237** y **Fig. 238** respectivamente).

Existe reacción del CO₂ con portlandita y gel ²⁰, pero en cementos con adiciones puzolánicas, debido a menores contenidos de portlandita, la

carbonatación de los geles es más dependiente de la permeabilidad de las pastas. Rápida descalcificación de los geles es esperable en pastas más permeables, lo que vuelve a relacionar los resultados obtenidos previamente por ATD, donde las pastas que muestran mayores porosidades (W130 y W230) eran las que reflejaban mayores ataques de CO_2 a geles C-S-H.

La fisuración aparece, como consecuencia de una mayor carbonatación de los geles ⁵. Dicha fisuración, tiene como consecuencia un aumento en el tamaño de poro medio (Fig. 240). En el estudio por ATD, se observó cómo el las pastas OPC, el ataque del CO_2 predomina sobre la portlandita (80%); mientras que para las pastas amasadas con cemento con adición, el ataque del CO_2 era aproximadamente equivalente en la portlandita y en los geles C-S-H (Fig. 225 a Fig. 227). Estos resultados corroboran la aparición de fisuras tras la finalización del ensayo en W130 y W230; mientras que las probetas de OPC estaban inalteradas tras el tiempo de exposición.

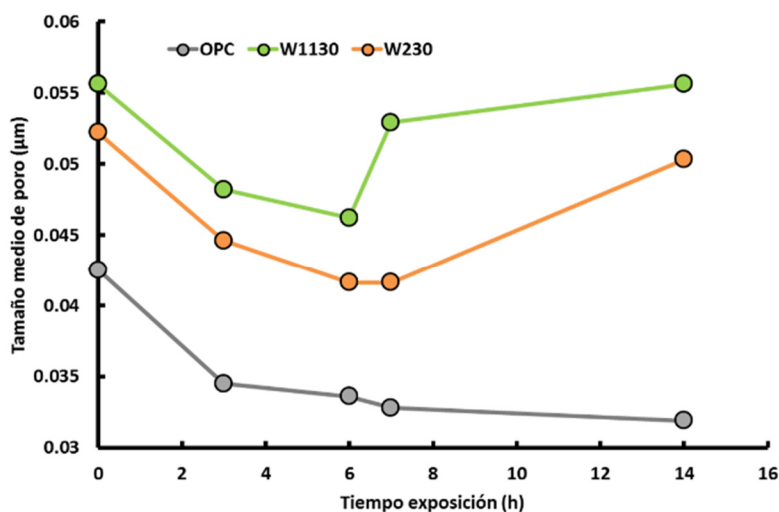


Fig. 240 Evolución del tamaño de poro medio de las pastas OPC, W130, W230

3 Conclusiones parciales

La durabilidad de las pastas de cemento se evaluó después de su inmersión en disoluciones agresivas (cloruros, sulfatos y agua de mar) y su exposición a una atmósfera saturada de CO_2 .

Inmersión en medios agresivos

Tras la inmersión en medios agresivos, quedó reflejado por un lado, que para todos los cementos analizados, el medio agresivo que más deterioro provoca en las probetas es el sulfato sódico, debido a la naturaleza expansiva de los productos formados (etringita). El deterioro, comienza en las aristas y vértices de las probetas, pudiendo ocasionar pérdida de la forma original de la probeta así como desprendimiento de parte de esta. Por otro lado, las probetas amasadas con W230, son las que menor deterioro presentan en comparación con OPC y W130.

- Durante el ataque de NaCl, se observó, que la nueva fase formada como consecuencia de la inmersión de las probetas en esta disolución, fue la sal de Friedel que cristaliza en forma de placas hexagonales, no derivando en problemas de expansión. Quedó reflejado mediante el empleo de DRX y ATD/TG, el aumento de esta fase hidratada con el tiempo de hidratación en todos los cementos estudiados, y donde mayores contenidos de sal de Friedel, mejoran la durabilidad, por ser esta sal capaz de fijar iones cloruro bien en su estructura formando la propia sal, o bien fijarlos en su superficie una vez que la fase está formada, evitando que estos difundan a lo largo de la matriz cementante, lo que en hormigones reforzados provoca la corrosión de las armaduras.

- Mediante DRX, se confirma que la pasta de cemento amasada con W230 presentaba los mayores contenidos en sal de Friedel, mientras que por ATD/TG, debido a la existencia de varios intervalos donde se aprecia la pérdida de masa debida a esta sal, pudiendo solapar con otros procesos endotérmicos, es más complicado la cuantificación del contenido de esta sal.
- Durante el ataque de Na_2SO_4 , se observó que las fases formadas fueron la etringita secundaria, junto con la etringita previamente debida a la reacción del C_3A y los sulfatos procedentes del regulador de fraguado incorporado en el cemento (etringita primaria), ambas con una morfología acicular y el yeso, cristalizando en forma de placas.
- Se observó que la evolución del yeso es común en los tres cementos analizados, aumentando a medida que el tiempo de exposición aumentaba. Sin embargo, en la evolución de la etringita, quedaron reflejadas dos tendencias diferenciadas; en el OPC, a partir de los 56 días de inmersión, el contenido de etringita disminuye en detrimento de la formación de yeso, lo que viene provocado por un contenido deficiente en la fase monosulfoaluminato cesando la cristalización de la etringita, en favor de la formación de yeso. Por el contrario, en W130 y W230, el contenido en etringita aumenta con el aumento del tiempo de exposición. Por tanto, la incorporación de RCD disminuye la formación de yeso en las pastas de cemento, y cuanto mayor es el contenido cerámico presente en el residuo y por tanto mayor es su actividad puzolánica, menor contenido de yeso. Estas afirmaciones fueron corroboradas mediante DRX, pero no así por ATD/TG, dado que tanto la presencia de yeso como de etringita, solapan en el mismo

intervalo de temperatura haciendo muy difícil la diferenciación en los contenidos de cada una de estas fases.

- Durante el ataque de agua de mar artificial, se observó la formación de brucita, en forma de una capa densa que cristaliza en los bordes de la probeta por la reacción entre el MgCl_2 procedente de la disolución y la portlandita. Además, se advirtió la presencia de etringita y de sal de Friedel, por la mezcla de sales presentes en la disolución.
- No se observaron diferencias en cuanto al contenido de brucita con el transcurso del tiempo de exposición, ni entre los diferentes cementos, hechos corroborados mediante DRX y ATD/TG, con contenidos de 3.44, 3.50 y 3.43 % en OPC, W130 y W230 respectivamente.
- A la vista de los resultados expuestos, se encontró, que la formación de sal de Friedel durante el ataque de agua de mar, estaba condicionada por la presencia de iones SO_4^{2-} en la disolución. Para las pastas de cemento OPC y W130, se observaron menores contenidos de sal de Friedel en comparación con el ataque únicamente de cloruros, mientras que no se apreciaron diferencias en las pastas de W230.
- La capa de brucita otorga inicialmente una protección frente al ataque de agentes agresivos, pero que es únicamente temporal debido a que ataques prolongados pueden provocar su desprendimiento originando nuevas vías de ataque.
- En cuanto al comportamiento mecánico, se evaluaron los índices de corrosión (R'_F/R_F) para los tres cementos expuestos a las disoluciones agresivas para la edad de 56 días. Todos los cementos evaluados eran resistentes a los medios agresivos estudiados. Quedó

reflejado como la incorporación de RCD con 100% de material cerámico (W2) da lugar a cementos con mejores prestaciones durables, con índices de corrosión mayores al OPC en todos los casos (4, 21 y 14% respectivamente en sulfatos, cloruros y agua de mar).

- Para todos los cementos estudiados, se observaron reducciones en la porosidad total al sumergirse en los diferentes medios agresivos.
- La incorporación de RCD como adición puzolánica en el cemento, provoca un refinamiento de la estructura microporosa en comparación con el OPC. Una mayor actividad puzolánica en W2 da lugar a unos mayores refinamientos en comparación con las pastas W130.

Exposición a atmósfera saturada de CO₂

- Tras los ensayos de carbonatación acelerada (atmósfera 100% CO₂), se mostró como la incorporación de RCD como adición puzolánica provoca peores prestaciones durables en comparación con el OPC de referencia.
- La mayor actividad puzolánica de W2, otorga un mejor comportamiento frente a la carbonatación que W1. De esta manera, mientras que el OPC no se carbonató tras 14 horas de exposición, las pastas con W230 sí estaban carbonatadas a la misma edad, y W130 se había carbonatado en porcentajes superiores al 90% a las 6 horas de exposición. Así, las velocidades de carbonatación de W130 y W230 es de 2.81 y 1.56 veces superiores a las velocidades encontradas en OPC.
- Mediante el empleo de técnicas instrumentales, se corroboró la disminución en el contenido de fases hidratadas como la etringita, el monocarboaluminato y la portlandita, en detrimento de la formación de calcita. En W130 y W230, estas fases llegan a

desaparecer a las 14 horas de ensayo mientras que para la misma edad en OPC siguen presentes.

- El contenido de calcita (mediante ATD/TG) es de un 38 y 31% en W130 y W230 respectivamente frente al 26% en OPC.
- Mediante el estudio de carbonatación acelerada, se observó que en OPC, el ataque del CO_2 va dirigido un 80% a la portlandita, mientras que en W130 y W230 el CO_2 atacaba aproximadamente en la misma medida a la portlandita y a los productos de hidratación.
- La calcita, cristaliza preferentemente en el interior de los poros, con una morfología cúbica, también se observó la cristalización en la superficie de las placas de portlandita pudiendo actuar como recubrimiento facilitando el ataque sobre las fases hidratadas.
- El ataque a las fases hidratadas, desembocó en la aparición de fisuras, observadas macro y microscópicamente por BSE.
- La menor porosidad inicial encontrada en OPC puede justificar la mayor resistencia al ataque frente al CO_2 por prevenir una mayor difusión de este gas a través de la matriz cementante.
- Debido a una mayor carbonatación mostrada y la formación de fisuras para W130 y W230, se observó un incremento en el tamaño medio de poro a partir de las 6 horas de ataque en W130 y de las 7 horas en W230.

4 Bibliografía

- ¹ Koch, A. and Steinegger, H., “A rapid method for testing the resistance of cements to sulphate attack,” *Zement-Kalk-Gips*, **7** [7] 317–324 (1960).
- ² Friedel, P.M., “Sur un chloro-aluminate de calcium hydrate se maclant par compression,” *Bulletin of the society of France mineral crystallography*, **19** (1897).
- ³ A.K. Suryavanshi, J.D. Scantlebury, and S.B. Lyon, “Mechanism of Friedel’s salt formation in cements rich in tri-calcium aluminate,” *Cement and Concrete Research*, **26** [5] 717–727 (1996).
- ⁴ U.A. Birnin-Yauri and F.P. Glasser, “Friedel’s salt, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{Cl},\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: its solid solutions and their role in chloride binding,” *Cement and Concrete Research*, **28** [12] 1713–1723 (1998).
- ⁵ R. Talero, L. Trusilewicz, A. Delgado, C. Pedrajas, R. Lannegrand, V. Rahhal, R. Mejía, S. Delvasto, *et al.*, “Comparative and semi-quantitative XRD analysis of Friedel’s salt originating from pozzolan and Portland cement,” *Construction and Building Materials*, **25** [5] 2370–2380 (2011).
- ⁶ P.W. Brown and S. Badger, “The distributions of bound sulfates and chlorides in concrete subjected to mixed NaCl , MgSO_4 , Na_2SO_4 attack,” *Cement and Concrete Research*, **30** [10] 1535–1542 (2000).
- ⁷ E.E. Hekal, E. Kishar, and H. Mostafa, “Magnesium sulfate attack on hardened blended cement pastes under different circumstances,” *Cement and Concrete Research*, **32** [9] 1421–1427 (2002).
- ⁸ H F W Taylor, *Cement Chemistry*. Thomas Telford Ltd, 1997.

- ⁹ S.P. Pandey, A.K. Singh, R.L. Sharma, and A.K. Tiwari, “Studies on high-performance blended/multibleneded cements and their durability characteristics,” *Cement and Concrete Research*, **33** [9] 1433–1436 (2003).
- ¹⁰ K. Tosun, B. Felekoğlu, B. Baradan, and İ. Akin Altun, “Effects of limestone replacement ratio on the sulfate resistance of Portland limestone cement mortars exposed to extraordinary high sulfate concentrations,” *Construction and Building Materials*, **23** [7] 2534–2544 (2009).
- ¹¹ E.F. Irassar, V.L. Bonavetti, and M. González, “Microstructural study of sulfate attack on ordinary and limestone Portland cements at ambient temperature,” *Cement and Concrete Research*, **33** [1] 31–41 (2003).
- ¹² J. Ma, Z. Li, Y. Zhang, and G.P. Demopoulos, “Desilication of sodium aluminate solution by Friedel’s salt (FS: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$),” *Hydrometallurgy*, **99** [3–4] 225–230 (2009).
- ¹³ S.O. Ekolü, M.D.A. Thomas, and R.D. Hooton, “Pessimism effect of externally applied chlorides on expansion due to delayed ettringite formation: Proposed mechanism,” *Cement and Concrete Research*, **36** [4] 688–696 (2006).
- ¹⁴ J. Bernal Camacho, S. Mahmoud Abdelkader, E. Reyes Pozo, and A. Moragues Terrades, “The influence of ion chloride on concretes made with sulfate-resistant cements and mineral admixtures,” *Construction and Building Materials*, **70** 483–493 (2014).
- ¹⁵ K.A.T. Vu and M.G. Stewart, “Structural reliability of concrete bridges including improved chloride-induced corrosion models,” *Structural Safety*, **22** [4] 313–333 (2000).
- ¹⁶ F. Barberon, V. Baroghel-Bouny, H. Zanni, B. Bresson, J.-B. d’Espinose de la Caillerie, L. Malosse, and Z. Gan, “Interactions between chloride and cement-paste materials,” *Magnetic Resonance Imaging*, **23** [2] 267–272 (2005).

- ¹⁷ Y. Elakneswaran, T. Nawa, and K. Kurumisawa, “Electrokinetic potential of hydrated cement in relation to adsorption of chlorides,” *Cement and Concrete Research*, **39** [4] 340–344 (2009).
- ¹⁸ M.V.A. Florea and H.J.H. Brouwers, “Chloride binding related to hydration products: Part I: Ordinary Portland Cement,” *Cement and Concrete Research*, **42** [2] 282–290 (2012).
- ¹⁹ M. Santhanam, M. Cohen, and J. Olek, “Differentiating seawater and groundwater sulfate attack in Portland cement mortars,” *Cement and Concrete Research*, **36** [12] 2132–2137 (2006).
- ²⁰ F.P. Glasser, J. Marchand, and E. Samson, “Durability of concrete — Degradation phenomena involving detrimental chemical reactions,” *Cement and Concrete Research*, **38** [2] 226–246 (2008).
- ²¹ P.K. Mehta, “Mechanism of sulfate attack on portland cement concrete — Another look,” *Cement and Concrete Research*, **13** [3] 401–406 (1983).
- ²² M. Frias, S. Goñi, R. García, and R. Vigil de La Villa, “Seawater effect on durability of ternary cements. Synergy of chloride and sulphate ions,” *Composites Part B: Engineering*, **46** 173–178 (2013).
- ²³ L. Vieille, I. Rousselot, F. Leroux, J.-P. Besse, and C. Taviot-Guého, “Hydrocalumite and Its Polymer Derivatives. 1. Reversible Thermal Behavior of Friedel’s Salt: A Direct Observation by Means of High-Temperature in Situ Powder X-ray Diffraction,” *Chem. Mater.*, **15** [23] 4361–4368 (2003).
- ²⁴ A.K. Suryavanshi and R. Narayan Swamy, “Stability of Friedel’s salt in carbonated concrete structural elements,” *Cement and Concrete Research*, **26** [5] 729–741 (1996).
- ²⁵ J. Geng, D. Easterbrook, L. Li, and L. Mo, “The stability of bound chlorides in cement paste with sulfate attack,” *Cement and Concrete Research*, **68** 211–222 (2015).

- 26 L.-M. Grand, S.J. Palmer, and R.L. Frost, "Synthesis and thermal stability of hydrotalcites based upon gallium," *J Therm Anal Calorim*, **101** [1] 195–198 (2009).
- 27 Liptay, G. (ed.), *Atlas of thermoanalytical curves*. Heyden and Son, 1977.
- 28 A. Skaropoulou, S. Tsivilis, G. Kakali, J.H. Sharp, and R.N. Swamy, "Long term behavior of Portland limestone cement mortars exposed to magnesium sulfate attack," *Cement and Concrete Composites*, **31** [9] 628–636 (2009).
- 29 M. Santhanam, M.D. Cohen, and J. Olek, "Mechanism of sulfate attack: A fresh look: Part 1: Summary of experimental results," *Cement and Concrete Research*, **32** [6] 915–921 (2002).
- 30 Sánchez de Rojas, Frías, Rodríguez, and Rivera, "Durability of Blended Cement Pastes Containing Ceramic Waste as a Pozzolanic Addition," *J. Am. Ceram. Soc.*, **97** [5] 1543–1551 (2014).
- 31 Calleja, J., "Durabilité"; in 1980.
- 32 W. Kurdowski, "The protective layer and decalcification of C-S-H in the mechanism of chloride corrosion of cement paste," *Cement and Concrete Research*, **34** [9] 1555–1559 (2004).
- 33 H.A.F. Dehwah, "Effect of sulfate concentration and associated cation type on concrete deterioration and morphological changes in cement hydrates," *Construction and Building Materials*, **21** [1] 29–39 (2007).
- 34 F. Soria Santamaría, "Las puzolanas y el ahorro energético en los materiales de construcción," *Materiales de Construcción*, **33** [190-191] 69–84 (1983).
- 35 A. Guerrero, S. Goñi, and V.R. Allegro, "Effect of temperature on the durability of class C fly ash belite cement in simulated radioactive liquid waste: Synergy of chloride and sulphate ions," *Journal of Hazardous Materials*, **165** [1–3] 903–908 (2009).

- ³⁶ S. Goñi, M. Frias, I. Vegas, and R. García, “Sodium sulphate effect on the mineralogy of ternary blended cements elaborated with activated paper sludge and fly ash,” *Construction and Building Materials*, **54** 313–319 (2014).
- ³⁷ E.F. Irassar, M. González, and V. Rahhal, “Sulphate resistance of type V cements with limestone filler and natural pozzolana,” *Cement and Concrete Composites*, **22** [5] 361–368 (2000).
- ³⁸ “Effect of Magnesium Sulfate and Sodium sulfate on the Durability Performance of Plain and Blended Cements,” *ACI Materials Journal*, **92** [1] (1995).
- ³⁹ “Sulfate Resistance of Concrete Containing Mineral Admixtures,” *ACI Materials Journal*, **97** [5] (2000).
- ⁴⁰ Mehta, P. K., *Concrete. Structure, properties and materials*. Prentice - Hall, 1991.
- ⁴¹ L.J. Parrott, *A REVIEW OF CARBONATION IN REINFORCED CONCRETE*. 1987.
- ⁴² B. Johannesson and P. Utgenannt, “Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar,” *Cement and Concrete Research*, **31** [6] 925–931 (2001).
- ⁴³ V.W.Y. Tam, X.F. Gao, and C.M. Tam, “Carbonation around near aggregate regions of old hardened concrete cement paste,” *Cement and Concrete Research*, **35** [6] 1180–1186 (2005).
- ⁴⁴ P.H.R. Borges, J.O. Costa, N.B. Milestone, C.J. Lynsdale, and R.E. Streatfield, “Carbonation of CH and C–S–H in composite cement pastes containing high amounts of BFS,” *Cement and Concrete Research*, **40** [2] 284–292 (2010).
- ⁴⁵ Y. Lo and H.M. Lee, “Curing effects on carbonation of concrete using a phenolphthalein indicator and Fourier-transform infrared spectroscopy,” *Building and Environment*, **37** [5] 507–514 (2002).
- ⁴⁶ AENOR, *Corrosión en armaduras. Determinación de la profundidad de carbonatación en hormigones endurecidos y puestos en servicio*, (2011).

- ⁴⁷ M. Frías and S. Goñi, “Accelerated carbonation effect on behaviour of ternary Portland cements,” *Composites Part B: Engineering*, **48** 122–128 (2013).
- ⁴⁸ S. Goñi, M.T. Gaztañaga, and A. Guerrero, “Role of Cement Type on Carbonation Attack,” *Journal of Materials Research*, **17** [07] 1834–1842 (2002).
- ⁴⁹ M. Castellote, L. Fernandez, C. Andrade, and C. Alonso, “Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO₂ concentrations,” *Mater Struct*, **42** [4] 515–525 (2008).
- ⁵⁰ N. Hyvert, A. Sellier, F. Duprat, P. Rougeau, and P. Francisco, “Dependency of C–S–H carbonation rate on CO₂ pressure to explain transition from accelerated tests to natural carbonation,” *Cement and Concrete Research*, **40** [11] 1582–1589 (2010).
- ⁵¹ R. Vedalakshmi, A. Sundara Raj, S. Srinivasan, and K. Ganesh Babu, “Quantification of hydrated cement products of blended cements in low and medium strength concrete using TG and DTA technique,” *Thermochimica Acta*, **407** [1–2] 49–60 (2003).
- ⁵² L. Alarcon-Ruiz, G. Platret, E. Massieu, and A. Ehrlacher, “The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste,” *Cement and Concrete Research*, **35** [3] 609–613 (2005).
- ⁵³ M.S. Amin, S.M.A. El-Gamal, S.A. Abo-El-Enein, F.I. El-Hosiny, and M. Ramadan, “Physico-chemical characteristics of blended cement pastes containing electric arc furnace slag with and without silica fume,” *HBRC Journal*, **In Press** (2014).
- ⁵⁴ M. Thiery, G. Villain, P. Dangla, and G. Platret, “Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics,” *Cement and Concrete Research*, **37** [7] 1047–1058 (2007).
- ⁵⁵ A.W. Harris, M.C. Manning, W.M. Tearle, and C.J. Tweed, “Testing of models of the dissolution of cements—leaching of synthetic CSH gels,” *Cement and Concrete Research*, **32** [5] 731–746 (2002).

- ⁵⁶ Calleja, J., “Tendencias futuras en la investigación de la estructura, propiedades y comportamiento de las pastas de cementos con adiciones,” *Cemento y hormigón*, [646] (1987).
- ⁵⁷ Sánchez de Rojas, Marín, Rivera, and Frías, “Morphology and Properties in Blended Cements with Ceramic Wastes as a Pozzolan Material,” *Journal of the American Ceramic Society*, **89** [12] 3701–3705 (2006).
- ⁵⁸ G.W. Groves, A. Brough, I.G. Richardson, and C.M. Dobson, “Progressive Changes in the Structure of Hardened C3S Cement Pastes due to Carbonation,” *Journal of the American Ceramic Society*, **74** [11] 2891–2896 (1991).
- ⁵⁹ D.I. Rodway, G.W. Groves, and I.G. Richardson, “The carbonation of hardened cement pastes,” *Advances in Cement Research*, **3** [11] 117–125 (1990).
- ⁶⁰ C. Gervais, A.C. Garrabrants, F. Sanchez, R. Barna, P. Moszkowicz, and D.S. Kosson, “The effects of carbonation and drying during intermittent leaching on the release of inorganic constituents from a cement-based matrix,” *Cement and Concrete Research*, **34** [1] 119–131 (2004).
- ⁶¹ J.J. Chen, J.J. Thomas, and H.M. Jennings, “Decalcification shrinkage of cement paste,” *Cement and Concrete Research*, **36** [5] 801–809 (2006).

Capítulo VI



APLICACIONES INDUSTRIALES
DE LA INVESTIGACIÓN

Capítulo VI

APLICACIONES INDUSTRIALES DE LA INVESTIGACIÓN

Durante el desarrollo del trabajo de investigación expuesto en la presente Memoria para optar al Título de Doctor, se han llevado a cabo estudios sobre la viabilidad en el empleo de residuos de construcción y demolición de origen cerámico, como puzolanas alternativas en la fabricación de cementos, en la búsqueda de una mayor sostenibilidad del sector de la construcción.

Dicha investigación, ha originado diversos resultados que, de forma directa o indirecta, tienen como principal objetivo, su implementación en el ámbito industrial.

A continuación, se detallan las aplicaciones industriales:

1 Desarrollo de patente

La presente patente ¹, desarrollada a partir de las investigaciones llevadas a cabo, está basada, en el empleo de residuos cerámicos útiles, como adiciones al cemento para la obtención de nuevos cementos eco – eficientes.

El empleo de estos residuos cerámicos, tanto por sus propiedades químicas (sílice reactiva, contenido de cloruros y sulfatos, y puzolanicidad) y físicas (tiempos de fraguado, estabilidad de volumen y resistencias mecánicas), como por el beneficio medioambiental que supone su valorización, es una alternativa muy atractiva para obtener estos nuevos cementos.

Tanto las propiedades químicas como las físico – mecánicas de los nuevos cementos, cumplen con los requisitos exigidos por la normativa vigente de cementos ².

Los objetos en los que la patente expuesta se fundamenta son:

Residuo cerámico empleado en las invenciones (Fig. 241):

- Residuo de construcción y demolición útil, que se caracteriza por tener en su composición, al menos, un 20% de material cerámico, y que proceden o bien de las plantas de gestión de RCD o de las plantas de fabricación de materiales cerámicos.

Tras la selección y recogida de los materiales, es necesario un secado de las muestras en una estufa eléctrica a 105 °C.

Dichos materiales, deben presentar una granulometría adecuada para su incorporación al cemento, por lo que previamente deben ser triturados y molidos hasta alcanzar la finura requerida.

Cemento, gris, en el cual va a ser incorporado el material cerámico en porcentajes de hasta el 55%.

Procedimiento para la obtención del cemento de la invención:

- Mezcla del residuo cerámico (hasta 55%) junto con el cemento, hasta garantizar su completa homogeneización.
- Almacenamiento del cemento de la invención en un recipiente estanco, evitando de esta manera tanto la carbonatación como la humectación de la mezcla (**Fig. 242**).

La patente desarrollada, lleva como título (ver Anexo I):

- Cemento eco – eficiente a partir de residuos cerámicos de construcción (PCT/ES2014/070212) ¹.

1.1 Aspectos innovadores y ventajas de las patentes

- Valorización de residuos industriales procedentes de plantas de gestión de RCD, mediante su incorporación activa en la fabricación de cementos con excelentes resultados.
- Residuos con actividad puzolánica igual o superior a la presentada por otras adiciones activas (humo de sílice y ceniza volante) empleadas de forma habitual en la industria cementera.
- Los nuevos cementos grises, cumplen con los requisitos físicos, químicos y mecánicos exigidos por la normativa de cementos.
- Reducción en el consumo de clínker y emisiones de CO₂ a la atmósfera, reduciendo de esta manera, el impacto ambiental provocado por la producción de cementos.



Fig. 241 Aspecto inicial de los RCD cerámicos



Fig. 242 Aspecto de los nuevos cementos a partir de cementos grises con incorporación de RCD cerámico

2 Diseño de mortero de con características acústicas

En base a las investigaciones llevadas a cabo, se diseñó un mortero, con la finalidad de evaluar su comportamiento acústico a ruido aéreo en cámaras de ensayo normalizadas, según normativa ³⁻⁸, de un mortero con árido reciclado con base cerámica, procedente de una planta de reciclaje de RCD.

2.1 Dosificación del mortero

Los materiales empleados para la fabricación del mortero de revestimiento son:

- **Cemento:** Se empleó un cemento comercial CEM II/B – M (P – L) con una clase de resistencia 32.5N, procedente del grupo cementero LAFARGE.
- **Árido:** Residuos de construcción y demolición procedentes de la planta de reciclaje de TEC REC S.L. en Madrid, presentando la distribución granulométrica que se muestra en la **Tabla XLIV**.
- **Agua**

El mortero amasado para la fabricación del muro de revestimiento para el ensayo acústico, presenta una dosificación modificada en relación a la recogida en la normativa ⁹.

La nueva dosificación empleada se caracteriza por sustituir el 100% de la arena normalizada por RCD procedente de las plantas de gestión.

Se obtiene una relación cemento/árido de 1/4, y de agua/cemento igual a 1.

La elección de esta nueva dosificación se fundamenta, en la búsqueda de un mortero con mayor porosidad (incremento del contenido en agua) y un mayor reciclado de RCD.

Tabla XLIV Granulometría del RCD empleado

Dimensión malla tamiz (mm)	RCD acumulado sobre tamiz (%)
8	0.49
5	2.05
4	4.36
2	29.24
1	21.33
0.500	17.42
0.250	10.41
0.125	10.18
0.090	0.87
0.045	1.46
< 0.045	2.19

2.2 Realización del ensayo

Para la evaluación del comportamiento acústico del mortero fabricado, se ejecutó una solución constructiva base de medio pie de ladrillo perforado con un revestimiento de mortero de 3 mm de espesor por el lado de recepción (**Fig. 243**). Posteriormente se ha aplicado a esta partición un revestimiento de 25 mm del mortero objeto de estudio (**Fig. 244** y **Fig. 245**).



Fig. 243 Pared base por el lado de recepción

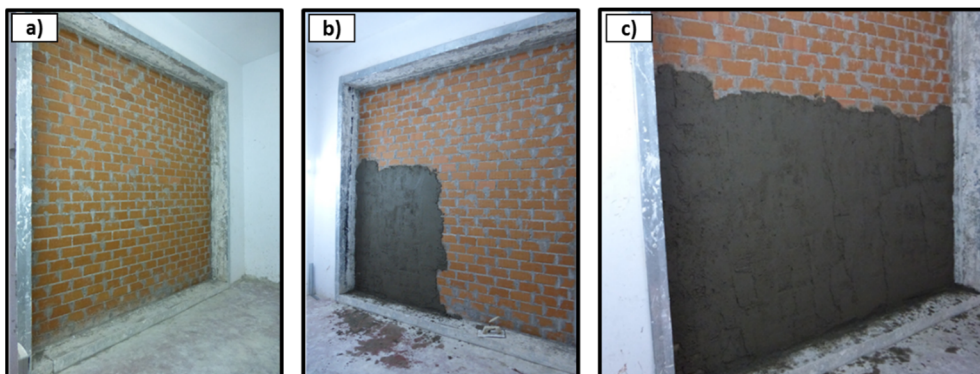


Fig. 244 Pared por el lado de recepción. (a) Pared base. (b) y (c) Pared durante el enfoscado

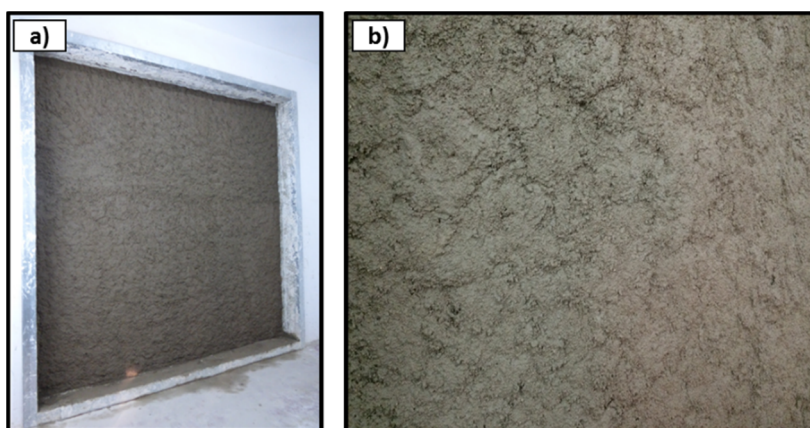


Fig. 245 (a) Pared por el lado de recepción una vez finalizado el enfoscado. (b) Detalle del acabado del enfoscado

2.2.1 Cámaras de medida

Los ensayos se realizaron en cámaras normalizadas de transmisión horizontal, compuestas por una cámara emisora y una receptora (**Fig. 246**), separadas por una abertura de ensayo, donde se instaló el mortero a ensayar. Las características del espacio donde se realiza el ensayo, una vez interpuesto el elemento de medida, están de acuerdo a la normativa ⁷.

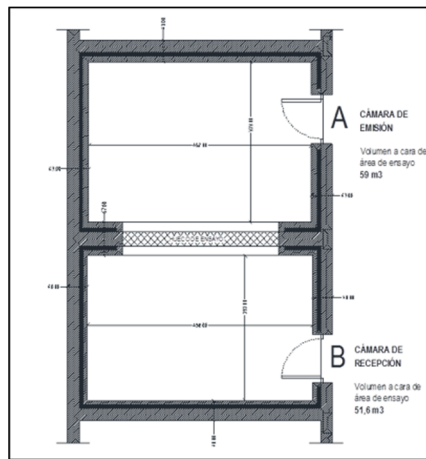


Fig. 246 Planta de las cámaras acústicas de recepción y de emisión

2.2.2 Instrumentos de medida

La instrumentación para la realización de las medidas se expone a continuación (**Fig. 247** y **Fig. 248**):

- Sonómetro clase 1 analizador modular de precisión en bandas de 1/3 de octava, Investigator modelo 2260, de marca BRÜEL & KJÆR. N° de serie 2290567.
- Micrófono modelo 4189, de marca BRÜEL & KJÆR. N° de serie 2275657.

- Preamplificador ZC 0026 de marca BRÜEL & KJAER.
- Calibrador sonoro clase 1 de la marca BRÜEL & KJAER, modelo 4231. N° de serie 3000489.
- Fuente sonora omnidireccional, modelo Omnipower 4296, de la marca BRÜEL & KJAER. N° de serie 2253674.
- Amplificador de potencia modelo 2716, de la marca BRÜEL & KJAER. N° de serie 2253640.
- Ecualizador gráfico, de la marca DBX, modelo 1315.

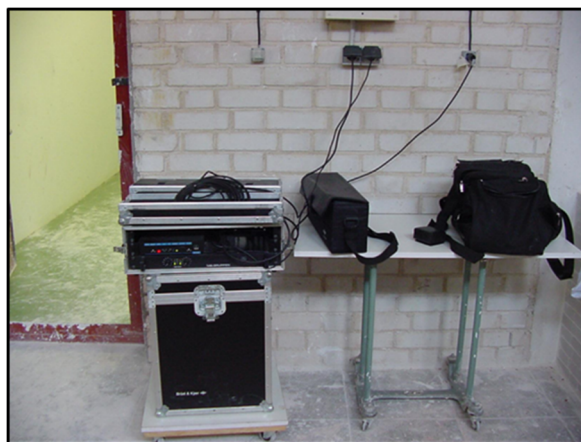


Fig. 247 Equipo empleado en las salas acústicas: Amplificador de potencia marca BRÜEL & KJAER



Fig. 248 Sonómetro de precisión Investigator 2260 y fuente omnidireccional, ambos de la marca BRÜEL & KJAER

2.2.3 Procedimiento de medida

Para las medidas de aislamiento acústico, se procede según lo establecido en la normativa ^{5, 6}.

Para todas las medidas, se tomó la cámara A como local de emisión y la cámara B como local de recepción.

Un calibrador sonoro fue empleado para llevar a cabo las comprobaciones de nivel sonoro de la cadena de medida, antes y después de la realización de cada ensayo, con resultados satisfactorios.

2.3 Resultados obtenidos

Tras la realización del ensayo, los resultados obtenidos, se muestran en el informe realizado por el Laboratorio de Acústica Arquitectónica del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (Anexo I).

En base a la legislación actual ³, es posible aplicar dos opciones para el dimensionado de las soluciones constructivas de fachada, mediante un método de cálculo, o mediante el empleo de una tabla de parámetros acústicos requeridos a las soluciones constructivas de la fachada.

Para ambas opciones, el dato de entrada necesario es el aislamiento acústico a ruido aéreo ponderado para ruido de tráfico (R_{Atr}).

En la fachada base, se obtuvo: $R_{Atr} = 41.6$ dBA, mientras que para la fachada revestida con el mortero objeto de estudio, $R_{Atr} = 43.3$ dBA, por tanto, con la solución constructiva desarrollada, se alcanza:

Mejora de aislamiento a ruido de tráfico (R_{Atr}) de 1.7 dBA.

3 Realización de mortero para fachada exterior

Una vez evaluada la mejora de aislamiento al ruido de tráfico llevada a cabo como solución constructiva en interior, y valorando las posibilidades que el mercado aporta para este tipo de aislamiento, se planteó la posibilidad de ampliar la aplicación de este mortero fabricado con un bajo contenido en cemento y elevada tasa de reciclado de árido procedente de RCD.

La aplicación del mortero fue para emplearlo en una fachada exterior como mortero de revestimiento.

Siguiendo con la línea planteada anteriormente, se evaluar el aislamiento al ruido de tráfico del sistema constructivo elaborado. Sin embargo, no se pudieron establecer resultados fiables, debido a la transmisión de ruido indirecto provocados por otras instalaciones del recinto y por las limitaciones de la fachada implicada, con huecos y aristas que perturbaban la medida. También, por tratarse de un ensayo “in situ” fue difícil extrapolar con resultados de laboratorio, aunque según opinión de los expertos del Laboratorio de Acústica, sin ser los resultados definitivos, si ofrecían mejora en relación al aislamiento acústico, de la fachada sin el revestimiento ensayado.



Fig. 249 Fachada exterior en la que se aplicó el mortero de revestimiento objeto de estudio

El mortero de revestimiento fue aplicado en una fachada con orientación sur (Fig. 249), y ha sido evaluada la durabilidad de dicho mortero durante más de un año (Junio 2014 – Julio 2015).

En la Fig. 250, se muestra el proceso de aplicación del mortero de revestimiento sobre la fachada.

En la Fig. 251, queda reflejado el aspecto final de dicha fachada, así como un detalle del enfoscado realizado.

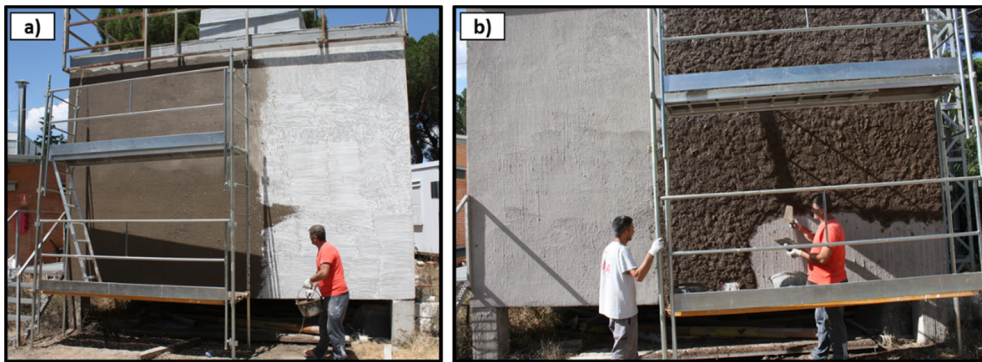


Fig. 250 (a) Aplicación de la primera capa de mortero. (b) Enfoscado de la fachada

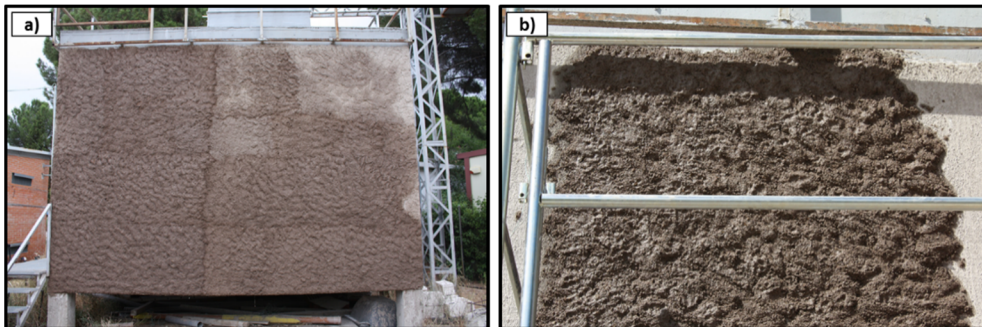


Fig. 251 (a) Aplicación de la primera capa de mortero. (b) Enfoscado de la fachada

El clima de tipo mediterráneo continental que caracteriza a la ciudad de Madrid, con elevadas temperaturas en los meses de verano, y temperaturas bajas durante el periodo invernal, hace posible la evaluación de este tipo de fachadas en condiciones extremas; mortero sometido a altas temperaturas durante los meses de verano, y pudiendo estar sujeto a ciclos de

hielo – deshielo durante la temporada invernal, así como la influencia que las precipitaciones pueden ejercer sobre la durabilidad de este sistema. Debido a las grandes fluctuaciones que en la región de Madrid tienen lugar en relación a las precipitaciones, estas, se complementaron mediante la instalación de un sistema de riego por aspersión, asegurando de esta manera, la exposición de la fachada al agua, y pudiendo evaluar, la influencia que este medio ejerce de forma directa y/o indirecta sobre la durabilidad de este elemento constructivo, así como la posible formación de eflorescencias provocadas por la migración de sales a la superficie (**Fig. 252**).



Fig. 252 (a) Aplicación de la primera capa de mortero. (b) Enfoscado de la fachada

Tras un año de exposición, el mortero objeto de estudio, se encuentra inalterado. No se ha observado la presencia de fisuración, agrietamiento, ni eflorescencias.

Es importante destacar también las posibilidades que, desde el punto de vista estético, esta fachada puede proporcionar, ya que su acabado rústico puede resultar atractivo a la hora de comercializar el producto.

Por todo lo expuesto, este tipo de aplicación de RCD es completamente viable.

4 Fabricación de cemento con incorporación de RCD a nivel semi – industrial

Los resultados obtenidos durante el trabajo de investigación expuesto en la presente Memoria, y que entre han desembocado en el desarrollo de una patente, han servido como base para el planteamiento de la viabilidad en la producción de un cemento basado en la incorporación de residuos de construcción y demolición a escala semi – industrial.

4.1 Elección del RCD empleado

Las investigaciones realizadas en este trabajo se han fundamentado en la utilización de dos RCD diferentes, cuya elección está basada en dos aspectos principales: la cercanía que aportaba el empleo de residuos procedentes de la planta de reciclado de TEC REC S.L (Madrid), y la posibilidad que BIERZO RECICLA S.L. (León) dio para la obtención de un RCD compuesto 100% por material cerámico.

La viabilidad industrial, inicialmente se plantea a partir de una viabilidad económica, donde juega un papel muy importante la proximidad de la planta de reciclaje a la localización donde la prueba semi – industrial va a ser realizada. Se seleccionó la planta de Madrid para la obtención de los RCD, consiguiendo en esta ocasión, y en base a los mejores resultados obtenidos con residuos 100% cerámicos, un residuo enriquecido de material cerámico, prácticamente al 100%.

El aspecto del material recogido para llevar a cabo dicha prueba, se muestra en la **Fig. 253**.



Fig. 253 RCD cerámico recogido en planta de reciclaje

4.2 Acondicionamiento del RCD empleado

La molienda del material cerámico, se llevó a cabo en un molino de la marca WEG Motores LTDA. (Brasil), de 100 litros de capacidad, y un motor con una potencia de 2.2 kW y una velocidad de 1450 rpm (ver **Fig. 254**) perteneciente al GRUPO CEMENTERO LAFARGE (Villaluenga de la Sagra – Toledo).

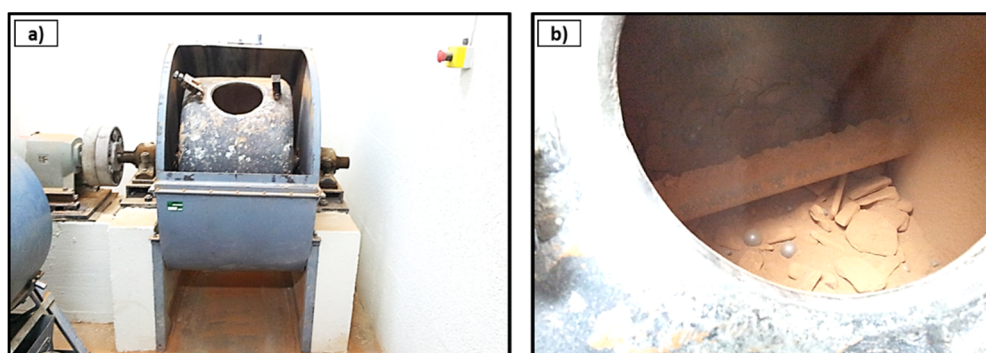


Fig. 254 (a) Molino de bolas empleado para la molienda. (b) Detalle del interior del molino

La molienda, se realizó de forma separada a la molienda del clinker, en base a las diferencias existentes entre la dureza del clinker y la dureza del material cerámico, inferior la de este último.

De esta manera, con la molienda separada, se evitan diferentes granulometrías por los distintos tiempos de molienda necesarios. Cabe destacar, que otros materiales incorporados al cemento como adiciones, también son molidas de forma separada, por la diferente dureza encontrada.

La molienda del RCD se realizó durante 50 minutos, obteniendo un producto homogéneo, con una superficie específica de $5720 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (Fig. 255).



Fig. 255 RCD cerámico después de la molienda

El análisis químico mediante FRX realizado al RCD seleccionado, se muestra en la **Tabla XLV**, obteniéndose una composición similar a la encontrada para los residuos estudiados durante la presente Memoria, asegurando por tanto, una equivalencia entre los RCD empleados durante el estudio de laboratorio, y el empleado para la prueba industrial que se describe en el presente apartado.

4.3 Preparación de cemento con adición

El cemento diseñado fue un cemento con una adición de un 25% de material puzolánico como adición puzolánica, en base a la normativa europea vigente ², es posible designar el nuevo cemento diseñado por un lado como un CEM II/B – Q o como un cemento puzolánico designado como CEM IV/A.

El cemento de partida, fue un cemento comercial designado como CEM I con una clase de resistencia de 42.5 R según la normativa europea ², suministrado por el grupo cementero LAFARGE, fábrica de Villaluenga de la Sagra (Toledo) mostrándose su composición química en la **Tabla XLV**.

Para la obtención de un cemento con adición, se llevó a cabo la homogeneización empleando una mezcladora de polvo en V (**Fig. 256**), de la marca Lleal S.A. (España), en las instalaciones del LOEMCO (Getafe – Madrid).



Fig. 256 Mezcladora en V empleada

El tiempo de mezcla necesario para la obtención de un cemento mezcla homogéneo, fue de 10 minutos. El cemento mezcla obtenido se muestra en la **Fig. 257**.



Fig. 257 Cemento diseñado con un 25% de RCD cerámico

En la **Tabla XLV**, se muestra la composición química por FRX correspondiente a los componentes químicos principales del cemento mezcla fabricado.

Tabla XLV Componentes principales (%) por FRX

Composición química (%peso)	RCD	CEM I	CEM Mezcla
Al_2O_3	16.80	4.36	7.32
CaO	2.68	63.21	47.04
Fe_2O_3	4.63	2.55	3.06
MgO	3.58	1.85	2.24
P_2O_5	0.14	0.18	0.17
K_2O	4.29	0.82	1.70
SiO_2	63.60	18.83	29.35
Na_2O	1.62	0.16	0.41
SrO	0.02	0.10	0.08
TiO_2	0.58	0.22	0.31
ZnO	0.02	0.04	0.03
Cr_2O_3	0.04	0.01	0.01
Mn_2O_3	0.08	0.09	0.09
SO_3	0.261	3.13	2.45
Cl	0.02	0.05	0.04
P.P.C.	1.48	3.11	2.66

Los resultados expuestos por la **Tabla XLV**, reflejan diferencias existentes entre el cemento de partida y el cemento mezcla, principalmente en relación al contenido de óxidos de calcio y de silicio, menor en el cemento mezcla,

debido a que en la composición del RCD cerámico, el componente mayoritario es la sílice en detrimento del CaO, tal y como ha sido descrito en el capítulo de Resultados y Discusión de la presente Memoria de Investigación. Los óxidos mencionados junto con el Al_2O_3 y Fe_2O_3 que, igualmente incrementan su contenido como consecuencia de la incorporación de un 25% de RCD, conforman más del 85% de la composición del cemento mezcla.

Importante es el contenido correspondiente a cloruros y sulfatos (expresado en la tabla como SO_3), en relación a la normativa europea que limita el contenido de estos componentes. Para ambos casos, el cemento mezcla, se encuentra por debajo de los límites establecidos.

La caracterización química llevada a cabo, es el primer paso, para confirmar la viabilidad industrial de este cemento diseñado en base a las investigaciones realizadas y que han sido expuestas en la presente tesis Doctoral.

Una caracterización más completa, desde el punto de vista físico – mecánico y durable será objeto de futuras investigaciones.

4.4 Viabilidad industrial de la fabricación del cemento con 25% de adición de RCD cerámico

438

La viabilidad en la producción de un cemento comercial basado en la incorporación de RCD cerámico en un 25%, debe ser valorada en función de las tres ramas que conforman la sostenibilidad; económica, social y medioambiental (**Fig. 258**). La conjunción de las tres ramas, da lugar al DESARROLLO SOSTENIBLE.

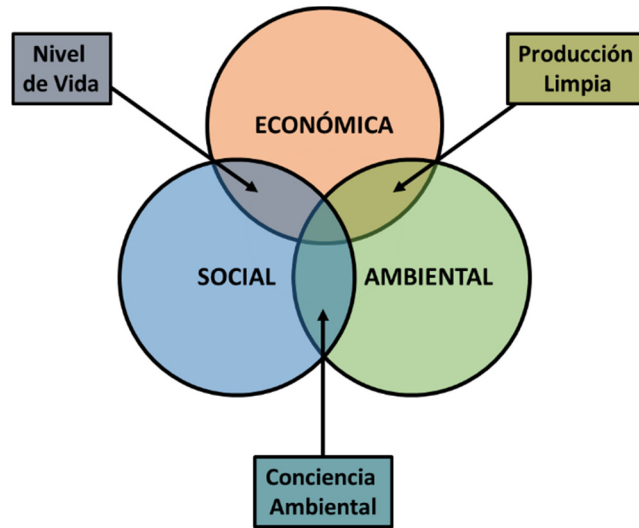


Fig. 258 Triángulo de la sostenibilidad

En cuanto a la **RAMA MEDIOAMBIENTAL**, tanto la viabilidad como las ventajas de la incorporación de RCD en el cemento como adición puzolánica, se ven claramente reflejados en:

- Reducción en los porcentajes de residuos debidos a las actividades derivadas de la construcción y demolición, así como los desechos de las plantas de fabricación de materiales cerámicos (tejas, ladrillos...).
- Consecuencias que conlleva la reducción en la producción de cemento necesaria para reducir las necesidades de la sociedad (reducción del 25% en el caso objeto de estudio).
 - o Menor explotación de las canteras por las menores necesidades de obtención de materias primas.

$$1 \text{ t clínker} \approx 1.57 \text{ t crudo (CaCO}_3, \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ y Fe}_2\text{O}_3)$$

- o Menores emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera.

$$1 \text{ t clínker} \approx 0.8 \text{ t CO}_2 \text{ emitido a la atmósfera}$$

Todos estos aspectos se traducen en procesos industriales con mayor sostenibilidad.

En cuanto a la **RAMA SOCIAL**, en su unión con la rama ambiental, convertiría la fabricación de los nuevos cementos diseñados en una práctica completamente viable, debido a la denominada conciencia social generada por la investigación, desarrollo, diseño y producción de cementos más sostenibles y eco – eficientes, reduciendo los residuos acumulados en las ciudades de todo el planeta. Por otro lado, dentro de la rama social, es posible plantear los aspectos enfocados a la durabilidad y funcionalidad de los nuevos cementos, así como de las aplicaciones hacia las que dichos materiales se pueden enfocar. Estos aspectos quedarían fuera de toda duda, a la vista de los resultados expuestos en la presente Memoria, donde la incorporación de residuos de construcción y demolición basados completamente en material cerámico han mostrado tanto su buen comportamiento como el cumplimiento con la normativa europea vigente.

Por último, y considerando las dos ramas anteriores como solventadas y fuera de toda discusión, el presente apartado, se va a centrar, en como la producción de los nuevos cementos eco – eficientes afecta a la **RAMA ECONÓMICA** de la sostenibilidad.

Para evaluar los costes de producción de una tonelada de cemento con adición de un 25% de RCD cerámico, y compararlos con un cemento en el que se incorpora el mismo porcentaje de ceniza volante (cementos que actualmente son comerciales) se tiene en cuenta los siguientes factores:

- Precio de la adición empleada
- Transporte de adición hasta la cementera
- Fabricación y distribución del cemento

Destacar, que los costes debidos a personal y amortización de la maquinaria necesaria, no han sido tenidos en cuenta, por considerarse comunes para la fabricación de ambos tipos de cemento.

Precio de adición empleada:

El coste por tonelada de ceniza volante, está en torno a 6 €. Este valor, se considera como “precio medio”, pudiéndose encontrar variaciones muy significativas de unas cementeras a otras.

El precio por tonelada del RCD cerámico depender en gran medida del tipo de gestión llevada a cabo en la planta de reciclaje, donde juega un papel fundamental la separación realizada en origen, puesto que residuos más heterogéneos, requieren de mayor gasto en la gestión, repercutiendo en el coste final del árido obtenido. Otro aspecto a tener en cuenta, es la oferta y demanda de dicho material que pueden provocar fluctuaciones en el precio por tonelada.

Como valor medio se considera un precio de 6 €/t para el RCD cerámico.

Transporte del residuo:

A la hora de calcular el coste generado por el transporte de ambos residuos, se tuvo en cuenta la cementera en la cual se llevó a cabo la prueba semi – industrial, expuesta en la presente Memoria (punto A):

CEMENTOS LAFARGE S.A. ubicada en Villaluenga de la Sagra (Toledo)

Por un lado, en relación a las cenizas volantes, la central térmica más cercana a la cementera tenida en cuenta (Punto B), es:

CENTRAL TÉRMICA DE PUERTOLLANO ubicada en Puertollano, (Ciudad Real), la distancia existente entre central térmica y cementera es de 180 km.

Cabe destacar, la existencia de una central termoeléctrica a tan solo 10 km de la cementera (Central térmica de ACECA), pero se ha descartado, debido a la no utilización de carbón como combustible, requerimiento fundamental en la normativa europea, donde al menos el 50% del combustible empleado debe ser carbón ¹⁰.

Por otro lado, en relación a los RCD, la planta que suministró el residuo para realizar la prueba semi – industrial (punto C) es:

TECNOLOGÍA Y RECICLADO S. L. ubicada en Madrid y situada a 55 km de distancia de la cementera.

De esta manera, para el cálculo del coste del transporte, se va a realizar la suposición basada en que cada contenedor, transporta aproximadamente 25 toneladas de residuo (CV y RCD).

El coste del combustible por km, siendo común para ambos casos, se fija en 1.2 €/km.

La ecuación por la cual se calcula el coste del transporte por tonelada de residuos se muestra a continuación:

$$\text{Coste transporte} = \frac{\text{distancia}_{B/C-A} \text{ (km)} \cdot \text{coste}_{km} (\text{€/km})}{\text{capacidad}_{\text{contenedor}} (t)}$$

(w) Ecuación para el cálculo del coste del transporte

En base a la ecuación (w), los costes calculados para el transporte desde el origen de los residuos hasta la cementera, fueron de:

$$\text{Transporte CV} = 8.64 \text{ €/t}$$

$$\text{Transporte RCD} = 2.64 \text{ €/t}$$

Como resultado final (transporte + residuo), el precio que la cementera debería pagar por una tonelada de cada uno de los residuos es de:

$$\text{CV} = 14.64 \text{ €/t}$$

$$\text{RCD} = 8.64 \text{ €/t}$$

Molienda del residuo:

Las cenizas volantes por lo general, no necesitan un proceso de molienda ya que se incorporan directamente al cemento.

Por el contrario, los RCD deben ser molidos, para obtener tamaños de partícula similares o inferiores al cemento.

La energía necesaria para la molienda de 1 t de RCD es de 36.67 kWh. Por cada tonelada mezcla con un 25% de RCD, la energía necesaria se reduce a 9.17 kWh.

El precio medio del kWh, es de 0.145 €. Por tanto, el coste de la molienda del RCD sería 1.33 €.

Fabricación del cemento mezcla:

La fabricación del cemento mezcla, en base al porcentaje de incorporación realizado requiere:

- 250 kg de residuo
- 750 kg de cemento

El proceso que tiene lugar para la obtención de 750 kg de cemento abarca:

- Obtención de las materias primas en la cantera, su molienda para la obtención del tamaño de partícula adecuado para obtener la reactividad idónea
- Fabricación del clínker
- Molienda del clínker e incorporación de regulador de fraguado
- Incorporación de las adiciones (RCD o CV)
- Empaquetado y distribución

444

Es posible considerar que todas las fases del proceso, son independientes de la incorporación de un residuo u otro, salvo la propia incorporación, por lo tanto, las diferencias existentes entre el precio de la tonelada de:

- CEM II/B-Q o CEM IV/A (incorporación de RCD)
- CEM II/B-V o CEM II/B-W o CEM IV/A (incorporación de CV)

Solo dependen del precio de cada uno de los residuos:

$$\text{CV} = 14.64 \text{ €/t}$$

$$\text{RCD} = 9.97 \text{ €/t}$$

En este caso, es posible observar que para el caso de estudio, aplicado a la prueba semi – industrial realizada en la cementera LAFARGE, y con RCD procedentes de TEC REC S.L., la viabilidad económica de la fabricación de cementos con la incorporación de estos residuos es completamente comparable a la incorporación de otros residuos incorporados hoy en día como es la ceniza volante.

Cabe destacar, que el precio del RCD por tonelada, es completamente orientativo y corresponde únicamente al empleo de este árido obtenido de TEC REC en la cementera de Villaluenga, puesto que de igual manera que ocurre para las cenizas volantes, existen plantas de reciclado de RCD más próximas a la cementera, como es el caso de la empresa GESTIÓN Y CONTROL DE RESIDUOS S. L., localizada en Alameda de la Sagra (Toledo), a tan solo 15 km de la cementera, abaratando de esta manera los costes debidos al transporte.

Si se mantiene constantes los datos calculados anteriormente para el RCD procedente de TEC REC S. L., y como única variación incluimos la distancia menor, el coste del RCD preparado para su incorporación en el cemento sería de: 8.05 €/t.

Por otro lado, el precio por tonelada de RCD, está sujeto a fluctuaciones debido a la disponibilidad de material, ese es el motivo por el que el precio tenido en cuenta, es un valor medio de los costes encontrados.

Es importante tener en cuenta también que las centrales termoeléctricas que usan carbón como combustible, tienden a modificar los tipos de combustibles utilizados, de forma que hoy en día, dichas centrales presentan la posibilidad de quemar otros productos, como son los lodos de papel, coque de petróleo, harinas cárnicas, etc.¹⁰, todo ello en detrimento de la ceniza volante, que en un futuro puede dejar de ser un material puzolánico competitivo.

5 Conclusiones parciales

En base a los resultados obtenidos en la presente Memoria de Investigación, y las buenas prestaciones encontradas para los nuevos cementos diseñados, se evaluó su viabilidad industrial:

- Desarrollo de una patente internacional: Cemento eco – eficiente a partir de residuos cerámicos de construcción.
- Diseño de un mortero con características acústicas, mostrándose una mejora de aislamiento a ruido de tráfico de 1.7 dBA.
- Realización de un mortero para fachada exterior, evaluándose su comportamiento ante las condiciones meteorológicas durante un año, no mostrando la aparición de fisuras, agrietamiento ni eflorescencias.
- Estudio de la viabilidad económica del cemento con incorporación de RCD, donde después de la realización de una prueba semi – industrial, se evaluó la posibilidad de la comercialización de dicho cemento con adición obteniéndose unos resultados comercialmente comparables a los obtenidos para cementos con incorporación de cenizas volantes y que actualmente son cementos comerciales.

6 Bibliografía

- ¹ Sánchez de Rojas, Frías, Asensio, and Medina, Ceramic waste useful for cement manufacture, obtention proceeding and cements that are included; PCT/ES2014/070212, 2014.
- ² AENOR, *Cement Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements*, (2011).
- ³ Ministerio de Fomento, *Real Decreto 1371/2007*, (2007).
- ⁴ AENOR, *Acústica. Medición en laboratorio del aislamiento acústico de los elementos de construcción. Parte 1: Reglas de aplicación para productos específicos*, (2011).
- ⁵ AENOR, *Acústica. Medición en interior del aislamiento acústico de los elementos de construcción. Parte 2: Medición del aislamiento acústico al ruido aéreo*, (2011).
- ⁶ AENOR, *Acústica. Medición en laboratorio del aislamiento acústico de los elementos de construcción. Parte 4: Procedimientos y requisitos de medición*, (2011).
- ⁷ AENOR, *Acústica. Medición en laboratorio del aislamiento acústico de los elementos de construcción. Parte 5: Requisitos para instalaciones y equipos de ensayo*, (2011).
- ⁸ AENOR, *Acústica. Evaluación del aislamiento acústico en los edificios y de los elementos de construcción. Parte 1: Aislamiento a ruido aéreo*, (2013).
- ⁹ AENOR, *Method of testing cement. Part 1: Determination of strength*, (2005).
- ¹⁰ AENOR, *Cenizas volantes para hormigón. Parte 1: Definiciones, especificaciones y criterios de conformidad*, (2013).

Capítulo VII



CONCLUSIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

Capítulo VII

CONCLUSIONES Y FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACIÓN

1 Residuos de construcción y demolición

- Los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación, mostraron la viabilidad del empleo de RCD como adiciones activas al cemento tras la caracterización química, mineralógica y de actividad puzolánica de 20 residuos procedentes de 12 plantas de reciclado españolas.
- Los residuos estudiados destacan por su composición química (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , son los componentes mayoritarios en todos los casos), mineralógica y actividad puzolánica similar (llegando a alcanzar fijaciones de cal superiores al 80% a los 28 días de reacción) y comparable a otros residuos empleados actualmente como puzolanas en la fabricación de cementos comerciales.

2 Caracterización de RCD

- La caracterización comparativa de dos RCD con diferente porcentaje de material cerámico en su composición, mostró que el residuo con mayor 100% de material cerámico en su composición, presentaba mayor contenido de óxidos ácidos ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$),

menor contenido en óxido de calcio y menor pérdida por calcinación, así como un contenido superior de sílice reactiva.

- La composición de los RCD quedó claramente influenciada por el contenido de material cerámico.

3 Seguimiento de la reacción puzolánica en sistemas RCD/Ca(OH)₂

- La actividad puzolánica de los RCD es elevada y comparable a otros sub – productos empleados como adiciones puzolánica (ceniza volante y humo de sílice).
- La actividad puzolánica, está influenciada por el contenido de material cerámico en el RCD. Cuanto mayor es el contenido cerámico, mayor es la actividad del residuo.
- La reacción entre el RCD y la disolución saturada de cal, dio lugar a fases hidratadas como geles C-S-H y aluminatos cálcicos hidratados productos de hidratación, siendo mayor la proporción de estas fases cuanto mayor es la actividad puzolánica del residuo.

4 Hidratación de pastas de cemento

- Las reacciones entre las fases anhidras del cemento para dar lugar a las fases hidratadas, tenían una cinética superior cuanto mayor con la incorporación de un 30% de RCD, y siendo mayor con la adición de W2 frente a W1.

- Un menor contenido de portlandita fue observado con la incorporación 30% de RCD a causa de la reacción puzolánica que tiene lugar entre el residuo y el hidróxido de calcio originando otras fases hidratadas.
- A medida que la hidratación de las pastas de cemento tenía lugar, se observó un refinamiento de la estructura poros para todos los cementos analizados.
- Dicho refinamiento es superior cuanto mayor es la actividad puzolánica del RCD.

5 Comportamiento de los cementos diseñados en base a la normativa vigente

- Los cementos diseñados, pueden designarse como CEM II/A – Q (incorporación de 10 y 20% de RCD) o como CEM II/B – Q y CEM IV/A si el porcentaje de sustitución es del 30%.
- Los nuevos cementos diseñados, cumplen con los requisitos químicos (contenido de sulfatos y cloruros), físicos (tiempos de fraguado y expansión de volumen) y mecánicos (resistencias a compresión a 2 y 28 días) requeridos por la normativa europea vigente.
- La incorporación de RCD origina disminuciones en los calentamientos máximos alcanzados por los morteros durante su hidratación. Como consecuencia, adiciones superiores al 40% dan lugar a cementos de muy bajo calor de hidratación en base a la normativa.

6 Ensayos de durabilidad en pastas de cemento

- El comportamiento de las pastas de cemento amasadas con los cementos diseñados durante el estudio de su durabilidad fue diferente en función del agente agresivo evaluado.
- Así, por un lado, la incorporación de RCD con 100% de contenido cerámico y elevada actividad puzolánica, originaron mejoras en el comportamiento durable de pastas de cemento tras la inmersión en disoluciones de cloruro sódico, sulfato sódico y agua de mar artificial al ser comparadas con el cemento de referencia (OPC).

Se observó que dicho comportamiento se debió a una menor formación de fases hidratadas de naturaleza expansiva (como la etringita) o mayor contenido en sal de Friedel, fase hidratada capaz de fijar los cloruros presentes evitando su difusión.

Todos los cementos estudiados, en base al cálculo de los índices de corrosión resultaron resistentes a los medios agresivos estudiados.

- Por otro lado, la incorporación de un 30% de RCD, disminuye las prestaciones durables en relación a la exposición de atmósferas saturadas de CO₂.

Los menores contenidos de portlandita en los cementos con adición junto con la cristalización de carbonato cálcico en la superficie de esta fase hidratada, provocó una mayor reacción entre el CO₂ y los geles C-S-H originando fisuración y por lo tanto disminución de la durabilidad frente a la carbonatación.

7 Aplicaciones Industriales

En base a los resultados obtenidos en la presente Memoria de Investigación, y las buenas prestaciones encontradas para los nuevos cementos diseñados, se evaluó su viabilidad industrial:

- Desarrollo de una patente internacional: Cemento eco – eficiente a partir de residuos cerámicos de construcción.
- Diseño de un mortero con características acústicas, mostrándose una mejora de aislamiento a ruido de tráfico de 1.7 dBA.
- Realización de un mortero para fachada exterior, evaluándose su comportamiento ante las condiciones meteorológicas durante un año, no mostrando la aparición de fisuras, agrietamiento ni eflorescencias.
- Estudio de la viabilidad económica del cemento con incorporación de RCD, donde después de la realización de una prueba semi – industrial, se evaluó la posibilidad de la comercialización de dicho cemento con adición obteniéndose unos resultados comercialmente comparables a los obtenidos para cementos con incorporación de cenizas volantes y que actualmente son cementos comerciales.

8 Conclusión global

De esta manera, el cumplimiento de la normativa de acuerdo a las exigencias químicas, físicas, de puzolanidad y mecánicas, junto con el estudio de la durabilidad realizado en las pastas de cemento amasadas con dichos cementos al someterlas a ambientes agresivos (disoluciones de cloruros, sulfatos agua de mar y atmósfera saturada de CO₂), hacen de estos nuevos cementos diseñados una opción completamente viable.

Por lo tanto, y a tenor de los resultados obtenidos a partir de la investigación desarrollada en la presente Tesis Doctoral, se ha mostrado la posibilidad de valorización de los residuos de construcción y demolición de base cerámica como puzolanas alternativas en la fabricación de cementos eco – eficientes, consiguiendo no solo una mejora en las condiciones medioambientales como consecuencia del empleo de residuos sino también por las ventajas técnicas que presentan.

9 Líneas futuras de la investigación

A partir de los resultados obtenidos en la investigación mostrados en la presente Tesis Doctoral se plantean como investigaciones futuras:

- Uso integral de los residuos de construcción y demolición, pudiendo ampliar las aplicaciones planteadas inicialmente para los RCD de base cerámica y permitiendo de esta manera, un aprovechamiento total del flujo de residuos generado.
- Estudio de lixiviación de los residuos en base a normativas medioambientales relacionadas con la legislación del agua potable.
- Evaluación de los proceso de lixiviación/fijación de los componentes más perjudiciales presentes en los RCD cuando estos son incluidos en matrices cementantes
- Ampliación de estudios de durabilidad en morteros:
 - Ensayos de hielo – deshielo
 - Evaluación de la carbonatación natural

Anexo I



DOCUMENTOS

TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES **NOTIFICACIÓN DE LA RECEPCIÓN DE LOS DOCUMENTOS QUE** **CONSTITUYEN SUPUESTAMENTE UNA SOLICITUD INTERNACIONAL** **PRESENTADA DE FORMA ELECTRÓNICA.**

(Instrucciones Administrativas del PCT, Parte Séptima)

- 1.-Se notifica al solicitante que la Oficina Receptora ha recibido en la fecha de recepción indicada más abajo, los documentos que supuestamente constituyen una solicitud internacional.
- 2.-Se llama la atención del solicitante sobre el hecho de que la Oficina Receptora no ha comprobado aún si estos documentos satisfacen las condiciones del art. 11.1, es decir, si cumple los requisitos para que le sea atribuida una fecha de presentación internacional. En cuanto la Oficina Receptora haya comprobado los documentos, avisará al solicitante.
- 3.-El número de la supuesta solicitud internacional indicado más abajo ha sido otorgado automáticamente a estos documentos. Se invita al solicitante a mencionar este número en toda la correspondencia con la Oficina Receptora.

Número de presentación	300121018	
Solicitud Número PCT	PCT/ES2014/070212	
Fecha de recepción	21 marzo 2014	
Oficina Receptora	Oficina Española de Patentes y Marcas, Madrid	
Referencia del expediente del solicitante o mandatario	PCT1641.925	
Solicitante	CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)	
Número de solicitantes	1	
País	ES	
Título de la invención	RESIDUO CERÁMICO UTIL PARA LA ELABORACIÓN DE CEMENTOS, PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y CEMENTOS QUE LO COMPRENDE	
Documentos presentados	eolf-pkda.xml	eolf-requ.xml
	eolf-appb.xml	eolf-fees.xml
	eolf-vlog.xml	eolf-appb-P000001.pdf (13 p.)
	eolf-appb-P000002.pdf (2 p.)	eolf-appb-P000003.pdf (1 p.)

	eolf-abst.txt	eolf-appb-P000004.pdf (1 p.)
Presentado por	CN=ENTIDAD PONS PATENTES Y MARCAS INTERNACIONAL SL - CIF B84921709 - NOMBRE PONS ARIÑO ANGEL - NIF 50534279J,OU=703015345,OU=fnmt clase 2 ca,O=FNMT,C=es	
Método de Transmisión	Online	
Fecha y hora de expedición del recibo	21 marzo 2014, 13:53 (CET)	
Información oficial condensada de la presentación	B0:BD:B9:D9:A6:CD:57:67:FA:99:94:07:36:70:A9:93:87:F8:9B:55	

/Madrid, Oficina Receptora/

PETITORIO PCT

Impresión (original en formato electrónico)

0	Para uso de la oficina receptora únicamente	
0-1	Solicitud internacional No.	
0-2	Fecha de presentación internacional	
0-3	Nombre de la Oficina receptora y "Solicitud Internacional PCT"	
0-4	Formulario PCT/RO/101 Petitorio PCT	
0-4-1	Preparado usando	PCT Online Filing Version 3.5.000.235 MT/FOP 20020701/0.20.5.20
0-5	Petición El abajo firmante pide que la presente solicitud internacional sea tramitada con arreglo al Tratado de Cooperación en materia de Patentes	
0-6	Oficina receptora (indicada por el solicitante)	Oficina Española de Patentes y Marcas (RO/ES)
0-7	Referencia al expediente del solicitante o del mandatario	PCT1641.925
I	Título de la invención	RESIDUO CERÁMICO UTIL PARA LA ELABORACIÓN DE CEMENTOS, PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y CEMENTOS QUE LO COMPRENDE
II	Solicitante	
II-1	Esta persona es:	Solicitante únicamente
II-2	Solicitante para	Todos los Estados designados
II-4	Nombre	CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)
II-5	Dirección	C/ Serrano, 117 28006 Madrid España
II-6	Estado de nacionalidad	ES
II-7	Estado de domicilio	ES
III-1	Solicitante y/o inventor	
III-1-1	Esta persona es:	Inventor únicamente
III-1-3	Inventor para	
III-1-4	Nombre (APELLIDOS, Nombre)	SÁNCHEZ DE ROJAS, María Isabel
III-1-5	Dirección	INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA CONSTRUCCIÓN EDUARDO TORROJA (IETCC) C/ Serrano Galvache, 4 28033 Madrid España

PETITORIO PCT

Impresión (original en formato electrónico)

III-2	Solicitante y/o inventor	
III-2-1	Esta persona es:	Inventor únicamente
III-2-3	Inventor para	
III-2-4	Nombre (APELLIDOS, Nombre)	FRÍAS ROJAS, Moisés
III-2-5	Dirección	INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA CONSTRUCCIÓN EDUARDO TORROJA (IETCC) C/ Serrano Galvache, 4 28033 Madrid España
III-3	Solicitante y/o inventor	
III-3-1	Esta persona es:	Inventor únicamente
III-3-3	Inventor para	
III-3-4	Nombre (APELLIDOS, Nombre)	ASENSIO DE LUCAS, Eloy
III-3-5	Dirección	INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA CONSTRUCCIÓN EDUARDO TORROJA (IETCC) C/ Serrano Galvache, 4 28033 Madrid España
III-4	Solicitante y/o inventor	
III-4-1	Esta persona es:	Inventor únicamente
III-4-3	Inventor para	
III-4-4	Nombre (APELLIDOS, Nombre)	MEDINA MARTÍNEZ, César
III-4-5	Dirección	INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA CONSTRUCCIÓN EDUARDO TORROJA (IETCC) C/ Serrano Galvache, 4 28033 Madrid España
IV-1	Mandatario o representante común; o dirección para la correspondencia	
	La persona identificada a continuación se nombra/ha sido nombrada para actuar en nombre del/de los solicitante(s) ante las administraciones internacionales competentes como:	Mandatario
IV-1-1	Nombre (APELLIDOS, Nombre)	PONS ARIÑO, Ángel
IV-1-2	Dirección	Glorieta de Rubén Darío, 4 28010 Madrid España
IV-1-3	No. de teléfono	91 700 76 00
IV-1-4	No. de facsímil	91 308 61 03
IV-1-5	Correo electrónico	patentes@pons.es
IV-1-5(a)	Autorización a utilizar el correo-e) Se autoriza a la Oficina receptora, la Administración de búsqueda internacional, la Oficina Internacional y la Administración de examen preliminar internacional a utilizar esta dirección de correo-e para enviar notificaciones relativas a la presente solicitud internacional, si dichas oficinas así lo desean:	por correo electrónico exclusivamente (no se enviará ninguna notificación en papel)

PETITORIO PCT

Impresión (original en formato electrónico)

V	DESIGNACIONES		
V-1	Según la Regla 4.9.a), la presentación de este petitorio constituye la designación de todos los Estados contratantes vinculados por el PCT en la fecha de presentación internacional a efectos de todo tipo de protección disponible y, cuando proceda, de la concesión tanto de patentes regionales como de patentes nacionales.		
VI-1	Reivindicación de prioridad de una solicitud nacional anterior		
VI-1-1	Fecha de presentación	22 Marzo 2013 (22.03.2013)	
VI-1-2	Número	P201330415	
VI-1-3	País	ES	
VI-2	Petición de documento de prioridad Se ruega a la Oficina receptora que prepare y transmita a la Oficina Internacional una copia certificada de la(s) solicitud(es) anterior(es) identificada(s) supra como punto(s):	VI-1	
VI-3	Incorporación por referencia : cuando un elemento de la solicitud internacional mencionado en el Artículo 11.1)iii)d) o e) o una parte de la descripción, de las reivindicaciones o de los dibujos mencionada en la Regla 20.5.a) no está contenido en otro lugar en esta solicitud internacional pero figura íntegramente en una solicitud anterior cuya prioridad se reivindica en la fecha en la que uno o varios elementos mencionados en el Artículo 11.1)iii) fueron recibidos inicialmente por la Oficina receptora, ese elemento o esa parte, a reserva de confirmación según la Regla 20.6, se incorporará por referencia en esta solicitud internacional a los efectos de la Regla 20.6.		
VII-1	Administración encargada de la búsqueda internacional elegida	Oficina Española de Patentes y Marcas (ISA/ES)	
VIII	Declaraciones	Número de declaraciones	
VIII-1	Declaración sobre la identidad del inventor	—	
VIII-2	Declaración sobre el derecho del solicitante, en la fecha de presentación internacional, para solicitar y que le sea concedida una patente	—	
VIII-3	Declaración sobre el derecho del solicitante, en la fecha de presentación internacional, a reivindicar la prioridad de la solicitud anterior	—	
VIII-4	Declaración sobre la calidad de inventor (sólo para la designación de los Estados Unidos de América)	—	
VIII-5	Declaración sobre las divulgaciones no perjudiciales o las excepciones a la falta de novedad	—	

PETITORIO PCT

Impresión (original en formato electrónico)

IX	Lista de verificación	Número de hojas	Fichero(s) electrónico(s) adjunto(s)
IX-1	Petitorio (incluidas las hojas de declaración)	5	✓
IX-2	Descripción	13	✓
IX-3	Reivindicaciones	2	✓
IX-4	Resumen	1	✓
IX-5	Dibujos	1	✓
IX-7	TOTAL	22	
Elementos de acompañamiento		Documento(s) en papel adjunto(s)	Fichero(s) electrónico(s) adjunto(s)
IX-8	Hoja de cálculo de tasas	-	✓
IX-18	Soporte físico PCT-SAFE	-	-
IX-20	Figura de los dibujos que debe acompañar el resumen	1	
IX-21	Idioma de presentación de la solicitud internacional	castellano	
X-1	Firma del solicitante , del mandatario o del representante común	(PKCS7 Firma Digital)	
X-1-1	Nombre (APELLIDOS, Nombre)	PONS ARIÑO, Ángel	
X-1-2	Nombre del firmante	ENTIDAD PONS PATENTES Y MARCAS INTERNACIONAL SL - CIF B84921709 - NOMBRE PONS ARIÑO ANGEL - NIF 50534279J	
X-1-3	Calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)	(Representante)	

PARA USO DE LA OFICINA RECEPTORA ÚNICAMENTE

10-1	Fecha efectiva de recepción de la pretendida solicitud internacional	
10-2	Dibujos:	
10-2-1	Recibido	
10-2-2	No recibido	
10-3	Fecha efectiva de recepción, rectificadora en razón de la recepción ulterior pero dentro del plazo, de documentos o de dibujos que completan la pretendida solicitud internacional	
10-4	Fecha de recepción, dentro del plazo, de las correcciones requeridas según el Artículo 11(2) del PCT	
10-5	Administración encargada de la búsqueda internacional	ISA/ES
10-6	Transmisión de la copia para la búsqueda diferida hasta que se pague la tasa de búsqueda	

PETITORIO PCT

Impresión (original en formato electrónico)

PARA USO DE LA OFICINA INTERNACIONAL ÚNICAMENTE

11-1	Fecha de recepción del ejemplar original por la Oficina Internacional	
------	---	--

PCT (ANEXO - HOJA DE CALCULO DE TASAS)

Impresión (original en formato electrónico)

(Esta hoja no forma parte de la solicitud internacional y no cuenta como una de sus hojas)

0	Para uso de la oficina receptora únicamente			
0-1	Solicitud internacional No.			
0-2	Sello con la fecha de la Oficina receptora			
0-4	Formulario PCT/RO/101 (Anexo)			
0-4-1	Hoja de cálculo de tasas PCT Preparado usando	PCT Online Filing Version 3.5.000.235 MT/FOP 20020701/0.20.5.20		
0-9	Referencia al expediente del solicitante o del mandatario	PCT1641.925		
2	Solicitante	CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)		
12	Calculo de las tasas prescritas	Importe de la tasa/ multiplicador	Importes totales (EUR)	
12-1	Tasa de transmisión T	↔	74.25	
12-2-1	Tasa de búsqueda S	↔	1875	
12-2-2	Búsqueda internacional a efectuar por	ES		
12-3	Tasa de presentación internacional (30 primeras hojas) i1	1084		
12-4	Hojas restantes	0		
12-5	Cantidad adicional (X)	0		
12-6	Total de la cantidad adicional i2	0		
12-7	i1 + i2 = i	1084		
12-12	Réducción por presentación electrónica (imagen) R	-163		
12-13	Total de la tasa de presentación internacional (i-R) I	↔	921	
12-14	Tasa por documento de prioridad			
	Número de documentos de prioridad solicitados	1		
12-15	Tasa por documento (X)	29.69		
12-16	Total de la tasa por documento de prioridad: P	↔	29.69	
12-17	Tasa por la restauración del derecho de prioridad RP			
	Número de las peticiones de restauración del derecho de prioridad	0		
	Total de las tasas por la restauración del derecho de prioridad			
12-19	TOTAL DE LAS TASAS PAGADERAS (T+S+I+P+RP)	↔	2899.94	
12-21	Modo de pago:	Otro : adeudo en cuenta		

PCT (ANEXO - HOJA DE CALCULO DE TASAS)

Impresión (original en formato electrónico)

(Esta hoja no forma parte de la solicitud internacional y no cuenta como una de sus hojas)

0	Para uso de la oficina receptora únicamente			
0-1	Solicitud internacional No.			
0-2	Sello con la fecha de la Oficina receptora			
0-4	Formulario PCT/RO/101 (Anexo) Hoja de cálculo de tasas PCT			
0-4-1	Preparado usando	PCT Online Filing Version 3.5.000.235 MT/FOP 20020701/0.20.5.20		
0-9	Referencia al expediente del solicitante o del mandatario	PCT1641.925		
2	Solicitante	CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)		
12	Calculo de las tasas prescritas	Importe de la tasa/ multiplicador	Importes totales (EUR)	
12-1	Tasa de transmisión T	⇔	74.25	
12-2-1	Tasa de búsqueda S	⇔	1875	
12-2-2	Búsqueda internacional a efectuar por	ES		
12-3	Tasa de presentación internacional (30 primeras hojas) i1	1084		
12-4	Hojas restantes	0		
12-5	Cantidad adicional (X)	0		
12-6	Total de la cantidad adicional i2	0		
12-7	i1 + i2 = i	1084		
12-12	Réducción por presentación electrónica (imagen) R	-163		
12-13	Total de la tasa de presentación internacional (i-R) I	⇔	921	
12-14	Tasa por documento de prioridad			
	Número de documentos de prioridad solicitados	1		
12-15	Tasa por documento (X)	29.69		
12-16	Total de la tasa por documento de prioridad: P	⇔	29.69	
12-17	Tasa por la restauración del derecho de prioridad RP			
	Número de las peticiones de restauración del derecho de prioridad	0		
	Total de las tasas por la restauración del derecho de prioridad			
12-19	TOTAL DE LAS TASAS PAGADERAS (T+S+I+P+RP)	⇔	2899.94	
12-21	Modo de pago:	Otro : adeudo en cuenta		

RESIDUO CERÁMICO UTIL PARA LA ELABORACIÓN DE CEMENTOS, PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y CEMENTOS QUE LO COMPRENDE

SECTOR DE LA TÉCNICA

5

La presente invención se enmarca en el sector de la construcción, y más concretamente en la industria cementera, que forzada por una previsible disminución de los materiales utilizados actualmente demandará de productos alternativos, que presenten ventajas tecnológicas, medioambientales y económicas viables para el sector.

10

ESTADO DE LA TÉCNICA

Los residuos de construcción y demolición (RCD) incluyen diferentes materiales, entre los que destacan por su cantidad, los ladrillos, azulejos y otros materiales cerámicos, pues representan más de la mitad del total de este tipo de residuos.

15

En el proceso de fabricación de los productos cerámicos se utilizan, como materia prima, materiales naturales, que contienen una proporción elevada de minerales arcillosos, los cuales mediante un proceso de deshidratación, seguido de otro de cocción controlada a temperaturas entre 700°C y 1000°C adquieren sus propiedades características de "arcilla cocida".

20

La incorporación de materiales procedentes de estos residuos de construcción y demolición en la fabricación de cementos permitiría introducir el concepto de sostenibilidad en el sector de la construcción, sector que tradicionalmente es considerado como poco respetuoso con el medio ambiente, estando en consonancia de este modo con las políticas europeas y nacionales de desarrollo sostenible.

25

30

En la presente invención se describe un nuevo uso de estos residuos cerámicos para la elaboración de cementos.

DESCRIPCIÓN BREVE DE LA INVENCION

5

Un objeto de la invención lo constituye un residuo cerámico útil para la elaboración de cementos caracterizado por que comprende al menos un 20% de material cerámico procedente de residuos de la construcción y demolición o de fabricación, que posee una actividad puzolánica y una
10 granulometría adecuada (se busca la optimización del proceso aplicando los materiales de menor granulometría, para facilitar una posterior molienda).

Otro objeto de la invención es el procedimiento de obtención del residuo cerámico de la invención que comprende las siguientes etapas:

- 15 a) recogida de residuos de partida directamente en las plantas de reciclaje y gestión de residuos de construcción y demolición (Plantas de reciclado de RCD) o de plantas de fabricación,
- b) selección de los residuos de a) para que exista al menos un 20% de contenido cerámico,
- 20 c) secado del residuo de b) en una estufa a 105°C hasta peso constante,
- d) trituración o molienda del residuo de c) el tiempo necesario para obtener un tamaño inferior a 63 μm , y
- e) tamizado del residuo de d) con un tamiz de 63 μm para obtener
25 el residuo cerámico.

Otro objeto de la invención lo constituye el cemento, en adelante cemento de la invención, que comprende el residuo cerámico de la invención como componente en dicho cemento en un porcentaje de entre un 0.1% y un 55%.

30

En una realización preferente de la invención el cemento comprende el residuo cerámico como componente principal en dicho cemento en un porcentaje de entre un 6% y un 55%.

- 5 En otra realización preferente de la invención el cemento comprende el residuo cerámico como componente minoritario adicional en dicho cemento en un porcentaje de entre un 0.1% y un 5%.

Otro objeto de la invención es el procedimiento de obtención del cemento de la invención, en adelante procedimiento de la invención, que comprende las siguientes etapas:

- 10 a) mezcla del residuo cerámico de la invención con un cemento en una proporción entre 0.1% y 55% hasta garantizar una correcta homogeneización, y
- 15 b) almacenamiento de la mezcla de a) en un lugar estanco para evitar la carbonatación y humectación de las mismas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

20 La presente invención se basa en que se ha observado que a partir de residuos de construcción y demolición (RCD) (Figura 1) es posible obtener un residuo cerámico que actúa como un material puzolánico útil como aditivo para la elaboración de cementos cuando contiene al menos un 20% de este residuo cerámico y cuando se prepara como un producto homogéneo, con

25 una tamaño de grano fino inferior a 63 μm (tamaño de partícula similar al cemento) (Figura 2). Estos residuos cerámicos se pueden obtener de plantas de reciclaje de residuos de construcción y demolición y de fábricas de los mismos y pueden ofrecer de este modo una salida comercial a este material de desecho.

30

Este residuo cerámico (Figura 2), se introduce en los cementos como componente principal (6-55% en masa) y se encuadra dentro de puzolanas

naturales calcinadas (Q) y también como componente minoritario (porcentajes inferiores al 5% en masa), siempre que no esté incluido ya como componente mayoritario. Con este producto se pueden obtener, en función de las dosificaciones realizadas, distintos tipos de cementos.

5

Los residuos cerámicos descritos en la presente invención que proceden de residuos de construcción y demolición pueden ser considerados como puzolanas naturales calcinadas, donde según la norma UNE-EN 197-1:2011 (Norma Española UNE-EN 197-1:2011 *“Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes”*,
10 Diciembre de 2011), se definen puzolanas naturales calcinadas (Q) como materiales de origen volcánico, arcillas, pizarras o rocas sedimentarias activadas por tratamientos térmicos y conformes con el apartado 5.2.3.1. (*Generalidades de materiales puzolánicos P, Q*).

15

De esta manera y de acuerdo a la norma UNE-EN 197-1:2011, podrían ser empleados como componente principal (porcentajes superiores al 5% en masa) en la fabricación de cementos CEM II/A-Q, CEM II/B-Q, CEM IV/A, CEM IV/B, CEM V/A y CEM V/B, pudiéndose emplear además como
20 componente minoritario (porcentajes inferiores al 5% en masa) dando lugar a cualquiera de los tipos principales de cemento (CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV y CEM V) siempre que no esté incluido ya como componente mayoritario.

La incorporación de materiales procedentes de estos residuos de
25 construcción y demolición en la fabricación de cementos permitiría introducir el concepto de sostenibilidad en el sector de la construcción, sector que tradicionalmente es considerado como poco respetuoso con el medio ambiente, estando en consonancia de este modo con las políticas europeas y nacionales de desarrollo sostenible.

30

Según el apartado 5.2.3.1 de la norma UNE-EN 197-1:2011, las puzolanas están compuestas esencialmente por dióxido de silicio (SiO_2) y óxido de

aluminio (Al_2O_3). El resto contiene óxido de hierro (Fe_2O_3) y otros óxidos. El contenido en dióxido de silicio reactivo debe ser superior al 25 %. La composición de los residuos cerámicos de construcción y demolición, objeto de esta invención, cumpliría con estos requisitos.

5

Así, un objeto de la invención lo constituye un residuo cerámico útil para la elaboración de cementos caracterizado por que comprende al menos un 20% de material cerámico procedente de residuos de la construcción y demolición o de fabricación, que posee una actividad puzolánica y una
10 granulometría adecuada (se busca la optimización del proceso aplicando los materiales de menor granulometría, para facilitar una posterior molienda).

Un objeto de la invención lo constituye el procedimiento de obtención del residuo cerámico de la invención, en adelante procedimiento de obtención
15 del residuo cerámico de la invención, que comprende las siguientes etapas:

- a) recogida de muestra directamente en las plantas de reciclaje y gestión de residuos de construcción y demolición (Plantas de reciclado de RCD) o de o de plantas de fabricación,
- b) selección de los residuos de a) para que exista al menos un
20 20% de contenido cerámico,
- c) secado del residuo de b) en una estufa a 105°C hasta peso constante,
- d) trituración o molienda del residuo de c) el tiempo necesario para obtener un tamaño inferior a 63 μm , por ejemplo, de
25 aproximadamente de 3 minutos (en función de la cantidad de material introducido en el anillo), y
- e) el tamizado del residuo de d) con un tamiz de 63 μm para obtener el residuo cerámico.

30 El cemento con el que se va a realizar la invención, es un cemento Portland de clases resistente 42.5 R según norma UNE- EN 197-1:2011, aunque no es limitante; la diferencia en el empleo de un cemento u otro, influirá en las

prestaciones finales, pudiendo adecuarse el comportamiento final de la invención a las características del cemento empleado.

5 También, si el proceso de incorporación de los residuos cerámico
procedente de plantas de reciclaje de RCD (residuos de construcción y
demolición) se llevase a cabo directamente en la fábrica de cemento, éstos
podrían ser añadidos y molidos conjuntamente con el clinker, en los
porcentajes adecuados para la fabricación de los diferentes tipos de
cementos comunes de la norma UNE-EN 197-1:2011.

10

Otro objeto de la invención lo constituye el cemento, en adelante cemento de
la invención, que comprende el residuo cerámico de la invención como
componente en dicho cemento en un porcentaje de entre un 0.1% y un 55%.

15 En una realización preferente de la invención el cemento comprende el
residuo cerámico como componente principal en dicho cemento en un
porcentaje de entre un 6% y un 55%.

En otra realización preferente de la invención el cemento comprende el
20 residuo cerámico como componente minoritario adicional en dicho cemento
en un porcentaje de entre un 0.1% y un 5%.

Otro objeto de la invención es el procedimiento de obtención del cemento de
la invención, en adelante procedimiento de obtención del cemento de la
25 invención, que comprende las siguientes etapas:

- a) mezcla del residuo cerámico de la invención con un cemento en una
proporción entre 0.1% y 55% hasta garantizar una correcta
homogeneización, y
- b) almacenamiento de la mezcla de a) en un lugar estanco para evitar
30 la carbonatación y humectación de las mismas.

Otro objeto particular de la invención lo constituye el procedimiento de obtención del cemento donde la proporción entre el residuo cerámico y el cemento de a) se cumple la siguiente fórmula:

$$5 \quad m_{\text{total}} = m_{\text{cemento}} + m_{\text{residuo}}$$

$$m_{\text{cemento}} = m_{\text{total}} * (1-X)$$

$$m_{\text{residuo}} = X * m_{\text{total}}$$

siendo:

- m_{total} : masa total de la mezcla a realizar
- 10 - m_{cemento} : masa de cemento utilizada
- m_{residuo} : masa del residuo cerámico
- X: porcentaje en tanto por uno del residuo cerámico.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

15

Figura 1. Aspecto inicial de la muestra de RCD tomado mediante cámara fotográfica.

20

Figura 2. Aspecto de la muestra molida y tamizada por debajo de 63 μm tomado mediante cámara fotográfica.

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

En este ejemplo de la invención se lleva a cabo una mezcla de cemento con
 25 residuos cerámicos de construcción y demolición como componente. Los
 residuos cerámicos (Figura 1), podrían actuar en los cementos como
 componente principal (6-55% en masa) y se encuadrarían dentro de
 puzolanas naturales calcinadas (Q) y también como componente minoritario
 (porcentajes inferiores al 5% en masa), siempre que no esté incluido ya
 30 como componente mayoritario, según la norma UNE-EN 197-1: 2011. Con
 este residuo cerámico de la invención se pueden obtener, en función de las
 dosificaciones realizadas, cementos de tipo CEM II/A-Q, CEM II/B-Q, CEM

Puzolánicos	por calcificación (%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Humo de Sílice	< 4	> 85							
Ceniza volante alta en cal	6	32	13	6	35	2	4	< 1	1
Ceniza volante baja en cal	2	51	31	7	3	1	1	< 1	3
Residuo Cerámico de la invención *	2-27	25- 61	6-12	2-4	12- 31	1-10	0-3	0-1	1-3

*, se describe los mínimos y máximos obtenidos con las distintas mezclas descritas en la Tabla 2.

Se llevaron a cabo las sustituciones en el cemento de residuos con diferentes porcentajes de material cerámico, mostrados a modo de ejemplo en la Tabla 2.

Tabla 2. Sustituciones en el cemento con residuo cerámico de la invención con diferente proporción de material cerámico

% Material cerámico en residuo % Residuo cerámico en cemento	20	55	100
	M1	M4	M7
10	M2	M5	M8
20	M3	M6	M9

Estas mezclas de residuo cerámico de la invención y cemento, en diferentes proporciones, cumplen con los requerimientos de cloruros y sulfatos, cuyas concentraciones límite en los cementos están recogidas igualmente en la norma UNE-EN 197-1, según las metodologías de ensayo de la norma UNE-EN 196-2:2006 (valores inferiores al 3,5% o al 4,0% para sulfatos, expresados como SO_3 y valores inferiores al 0,1% para cloruros). En la Tabla 3 se recogen las concentraciones de SO_3 y cloruros para los residuos cerámicos procedentes de RCD y el cemento utilizado como referencia, así como el cemento fabricado con el residuo cerámico de la invención en los distintos porcentajes mostrados en la Tabla 2 y el mayor porcentaje de sulfatos y cloruros en los residuos cerámicos de RCD.

Tabla 3. Contenido en componentes minoritarios.

	Cl^- (%)	SO_3 (%)
Cemento*	0.000	3.7
M1	0.002	3.6
M2	0.004	3.5
M3	0.006	3.4
M4	0.005	3.6
M5	0.010	3.5
M6	0.015	3.4
M7	0.002	3.4
M8	0.004	3.0
M9	0.006	2.7

* Se tiene en cuenta el cemento empleado

A la vista de los resultados, y teniendo en cuenta la norma arriba mencionada, este tipo de materiales, estarían de acuerdo con los límites establecidos por la norma.

Para los requerimientos físicos y mecánicos, como son el tiempo de fraguado, la estabilidad de volumen y resistencias mecánicas, según la norma UNE-EN 196-3: 2005 y UNE-EN 196-1: 2005, se obtienen valores que cumplirían con los límites establecidos en la norma UNE-EN 197-1:2011, mostrándose por tanto en las tablas 4, 5 y 6 respectivamente.

Tabla 4. Tiempos de fraguado para los distintos ejemplos realizados

	Tiempo de Fraguado (min)
M1	> 60
M2	> 60
M3	> 60
M4	> 60
M5	> 60
M6	> 60
M7	> 60
M8	> 60
M9	> 60

Tabla 5. Estabilidad de volumen para los distintos ejemplos realizados

	Estabilidad de volumen (mm)
M1	< 10
M2	< 10
M3	< 10
M4	< 10
M5	< 10
M6	< 10
M7	< 10

M8	< 10
M9	< 10

Tabla 6. Resistencias mecánicas a compresión para los ejemplos realizados

	Resistencias a Compresión (MPa)^{*, **}
M1	54.19
M2	47.08
M3	39.79
M4	53.85
M5	47.28
M6	41.61
M7	60.97
M8	56.31
M9	50.48

* Resultados obtenidos a 28 días según especificaciones de la norma UNE-EN 197-1:2011, y según metodología de ensayo de la norma UNE-EN 196-2:2005

** Valores medios de resistencias a compresión

Respecto a sus propiedades mecánicas arriba mostradas, todos los cementos portland tipo CEM II/A, que contengan como componente principal este material cerámico en un porcentaje comprendido entre 6 % - 20 %, podrían ser utilizados para fabricar cementos portland con una clase de resistencia 32.5 (N y R) y 42.5 (N y R), según los requisitos mecánicos establecidos en la tabla 3 de la norma UNE EN 197-1: 2011. Cuando su contenido está entre el 21 % - 35% en masa, los cementos portland de tipo CEM II/B, tipo CEM IV/A y tipo CEM V/A podrían ser utilizados para fabricar cementos de una clase de resistencia 32.5 (N y R), cumpliendo con los

requisitos establecidos en la tabla de la norma mencionada anteriormente. Cuando el contenido está entre 36 % - 55% en masa, los cementos CEM IV/B y tipo CEM V/B se conseguirían clases resistentes de 32,5 N, aunque no en todos los casos.

5

Por otro lado, para los cementos tipo CEM IV, se establece el cumplimiento del ensayo descrito en la norma UNE-EN 196-5:2000, ensayo de puzolanicidad, según este ensayo, los cementos con estas adiciones, cumplirían con este requisito a la edad de 8 días, aunque este resultado se verá afectado por el contenido de material cerámico en el RCD considerado, por lo que se establece que este tipo de residuos cerámicos de RCD son adiciones activas desde el punto de vista puzolánico, los resultados se muestran a continuación en la tabla 7.

10

15 **Tabla 7. Ensayo de puzolanicidad para los ejemplos realizados**

	Ensayo de Puzolanicidad*
M1	No Procede
M2	No Procede
M3	Cumple
M4	No Procede
M5	No Procede
M6	Cumple
M7	No Procede
M8	No Procede
M9	Cumple

* Esta especificación deben cumplirla los CEM IV A/B, cuyos porcentajes de sustitución van desde el 21-55%.

REIVINDICACIONES

1. Residuo cerámico útil para la elaboración de cementos caracterizado por que comprende al menos un 20% de material cerámico procedente de
5 residuos de la construcción y demolición o de fabricación, posee una actividad puzolánica y una granulometría inferior a 63 μm .
2. Procedimiento de obtención del residuo cerámico según la reivindicación 1 caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
10 a) recogida de residuos de partida directamente en las plantas de reciclaje y gestión de residuos de construcción y demolición (Plantas de reciclado de RCD) o de plantas de fabricación,
 b) selección de los residuos de a) para que exista al menos un 20% de contenido cerámico,
15 c) secado del residuo de b) en una estufa a 105°C hasta peso constante,
 d) trituración del residuo de c) el tiempo necesario para obtener un tamaño inferior a 63 μm , y
 e) tamizado del residuo de d) con un tamiz de 63 μm para obtener
20 el residuo cerámico.
3. Cemento caracterizado por que comprende el residuo cerámico según la reivindicación 1.
- 25 4. Cemento según la reivindicación 3 caracterizado por que el residuo cerámico está comprendido entre un 0.1% y un 55% como componente en dicho cemento.
5. Cemento según la reivindicación 4 caracterizado por que el residuo
30 cerámico está comprendido entre un 0.1% y un 5% como componente en dicho cemento.

6. Cemento según la reivindicación 3 caracterizado por que el residuo cerámico está comprendido entre un 6% y un 55% como componente en dicho cemento.

5 7. Procedimiento de obtención del cemento según las reivindicaciones 3 a la 5 caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

- a) mezcla del residuo cerámico según la reivindicación 1 con un cemento en una proporción entre 0.1 y 55% hasta garantizar una correcta homogeneización, y
- 10 b) almacenamiento de la mezcla de a) en un lugar estanco para evitar la carbonatación y humectación de las mismas.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7 caracterizado por que en la etapa de mezcla las proporciones entre el residuo cerámico y el cemento cumplen la siguiente fórmula:

$$m_{\text{total}} = m_{\text{cemento}} + m_{\text{residuo}}$$

$$m_{\text{cemento}} = m_{\text{total}} * (1-X)$$

$$m_{\text{residuo}} = X * m_{\text{total}}$$

20 siendo:

- m_{total} : masa total de la mezcla a realizar
- m_{cemento} : masa de cemento utilizada
- m_{residuo} : masa del residuo cerámico
- X : porcentaje en tanto por uno del residuo cerámico

25

30

RESUMEN

La presente invención describe un residuo cerámico obtenido a partir de residuos de construcción y demolición como componente puzolánico de cementos. Se presenta además un método de obtención de estos residuos cerámicos y otro procedimiento de fabricación de cementos utilizando estos residuos. Este tipo de residuos, son recogidos en plantas de reciclado, donde se realiza su gestión, con esta invención se podría facilitar una posible salida comercial.



Fig. 1

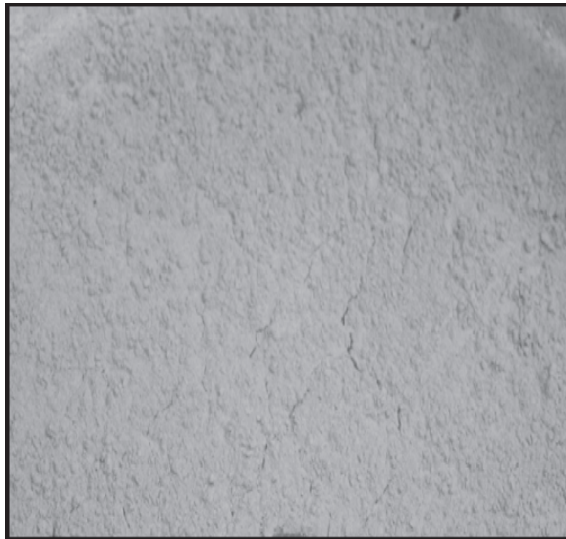


Fig. 2

LABORATORIO DE ACÚSTICA ARQUITECTÓNICA

INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA CONSTRUCCIÓN EDUARDO TORROJA (IETCC)

informe nº LA-14.001-parte II (versión laboratorio)
Laboratorio de Acústica Arquitectónica

peticionario Maribel Sánchez Rojas
(Interno)

en nombre de

solicitud Estudio comparativo sobre el comportamiento acústico a ruido aéreo de dos paredes de ladrillo perforado de medio pie: una compuesta por el muro y un mortero de 3 mm de revestimiento en el lado de recepción y otra que, además añade una capa de mortero con árido de 25 mm de grosor en el lado de emisión. Evaluación con ensayos en laboratorio

autor/es **Directores del Laboratorio:**
Manuel Olaya Adán (Licenciado en Ciencias Físicas)
Borja Frutos Vázquez (Dr. Arquitecto)

Jefe de Laboratorio:
Amelia Romero Fernández (Ingeniero de Telecomunicación)

Técnicos de ensayo:
Ángel Guinot Rodríguez (Ing. Técnico de Telecomunicación)
Belén Casla Herguedas (Ingeniero Agrícola)



ÍNDICE

- 1. OBJETO**
 - 2. ANTECEDENTES**
 - 3. REFERENCIAS NORMATIVAS**
 - 4. PROCEDIMIENTO DE EVALUACIÓN**
 - 5. DESCRIPCIÓN DE LOS CERRAMIENTOS ESTUDIADOS**
 - 6. INSTRUMENTACIÓN Y MEDIOS EMPLEADOS**
 - 6.1 Cámaras acústicas**
 - 6.2 Instrumentación de medida**
 - 7. PROCEDIMIENTO DE MEDIDA**
 - 7.1 Generalidades**
 - 7.2 Medida del espectro de emisión (L1)**
 - 7.3 Medida del espectro de recepción (L2)**
 - 7.4 Medida del ruido de fondo (B2)**
 - 7.5 Medida del tiempo de reverberación (T2)**
 - 7.6 Evaluación del aislamiento acústico medido**
 - 8. RESULTADOS**
 - 9. ANÁLISIS DE RESULTADOS**
 - 9.1 Resumen de resultados**
 - 9.2 Tabla y gráfica comparativas de los espectros de aislamiento acústico a ruido aéreo**
 - 9.3 Análisis de resultados**
 - 10. CONCLUSIONES**
- ANEXO I: FOTOGRAFIAS**
- ANEXO II: FIGURA DE LAS CÁMARAS ACÚSTICAS**



1. OBJETO

Se trata de evaluar el comportamiento acústico a ruido aéreo en cámaras de ensayo normalizadas, según norma UNE EN ISO 10140-2: 2011, de un mortero con árido especial proveniente de residuos cerámicos. Para ello se hace uso de una pared base de medio pie de ladrillo perforado, revestido con un mortero de cemento de 3 mm de grosor en el lado de recepción y posteriormente se incorpora una capa de mortero con el árido mencionado de 25 mm de espesor en el lado de emisión.

Los ensayos se han llevado a cabo en las cámaras normalizadas del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc).

2. ANTECEDENTES

Este informe tiene el carácter de continuación del informe de LA 14.001, versión “in situ”, donde se realizaba la comparación del comportamiento acústico a ruido aéreo de una fachada, antes y después de aplicar sobre ella una capa del mortero con árido proveniente del reciclado de materiales cerámicos. Este informe nace de la necesidad de repetir el ensayo en cámaras de laboratorio dada la incertidumbre que presentaba el ensayo “in situ” debido a la transmisión de ruido indirecto que se producía por las demás fachadas del recinto de ensayo.

3. REFERENCIAS NORMATIVAS

- **UNE-EN ISO 10140-1: 2011** Acústica. Medición en laboratorio del aislamiento acústico de los elementos de construcción. Parte 1: Reglas de aplicación para productos específicos. (ISO 10140-1: 2010)
- **UNE-EN ISO 10140-2: 2011** Acústica. Medición en laboratorio del aislamiento acústico de los elementos de construcción. Parte 2: Medición del aislamiento acústico al ruido aéreo. (ISO 10140-2: 2010)



- **UNE-EN ISO 10140-4: 2011** Acústica. Medición en laboratorio del aislamiento acústico de los elementos de construcción. Parte 4: Procedimientos y requisitos de medición. (ISO 10140-4: 2010)
- **UNE-EN ISO 10140-5: 2011** Acústica. Medición en laboratorio del aislamiento acústico de los elementos de construcción. Parte 5: Requisitos para instalaciones y equipos de ensayo. (ISO 10140-5: 2010)
- **UNE-EN ISO 717-1: 2013** Acústica. Evaluación del aislamiento acústico en los edificios y de los elementos de construcción. Parte 1: Aislamiento a ruido aéreo (ISO 717-1: 2013)
- **DB-HR Documento Básico de protección frente al ruido** de Septiembre del 2009.

4. PROCEDIMIENTO DE EVALUACIÓN

Para evaluar el comportamiento acústico a ruido aéreo en laboratorio del mortero con árido de reciclado, se ha procedido de la siguiente manera:

Se ha ejecutado una solución constructiva base de medio pie de ladrillo perforado con un revestimiento de mortero de 3 mm de espesor por el lado de recepción. Posteriormente se ha aplicado a esta partición un revestimiento de 25 mm de mortero con el árido objeto del estudio.

Se han realizado dos ensayos de aislamiento acústico en laboratorio, en cámaras de transmisión normalizadas, antes y después de aplicar el revestimiento objeto de estudio para caracterizar la mejora acústica que aporta.

5. DESCRIPCIÓN DE LOS CERRAMIENTOS ESTUDIADOS

Para la evaluación del comportamiento acústico de las soluciones constructivas, se han realizado dos ensayos de aislamiento acústico a ruido aéreo.



El montaje de las soluciones, para la realización de los ensayos, se ha efectuado en el área de ensayo dispuesta en las cámaras acústicas normalizadas, por la empresa de construcciones y reformas Marian Mustata.

A continuación se describen las muestras ensayadas especificando las capas que las componen desde los elementos de la cámara de emisión (A) hasta los elementos de la cámara de recepción (B).

Se enumera el ensayo según el **identificador del laboratorio**:

LA-14.001-08: Muro Base: Pared de ladrillo perforado enfoscado con mortero de cemento en el lado de recepción.

LP (115mm) + M (3mm)

- **LP (115mm):** Pared de ladrillo perforado de ½ pie.
- **M (3 mm):** Revestimiento con mortero de cemento de 3 mm de espesor.

Espesor de la muestra: 11,8 cm

Masa por unidad de superficie: $m = 136,8 \text{ kg/m}^2$

Ver fotografías 1 y 2 del Anexo I

LA-14.001-10: Muro Revestido: Muro base anterior revestido de mortero con árido en el lado de emisión. La densidad del mortero con árido es $\rho = 1940 \text{ kg/m}^3$.

MA (25mm) + LP (115mm) + M (3mm)

- **MA (25 mm):** Revestimiento de mortero con árido de 25 mm de espesor.
- **LP (115mm):** Pared de ladrillo perforado de ½ pie.
- **M (3 mm):** Revestimiento con mortero de cemento de 3 mm de espesor.

Espesor de la muestra: 14,3 cm

Masa por unidad de superficie: $m = 185,3 \text{ kg/m}^2$

Ver fotografías 3 a 9 del Anexo I

Cada muestra de ensayo tiene una superficie de 10 m^2 .



El volumen de la cámara receptora es de 52,4 m².

6. INSTRUMENTACIÓN Y MEDIOS EMPLEADOS

6.1 Cámaras acústicas

Los ensayos se han realizado en las cámaras normalizadas de transmisión horizontal compuestas por una cámara emisora y una cámara receptora separadas por una abertura de ensayo donde se instala la muestra a ensayar.

Las características del espacio que comprende las cámaras acústicas, una vez interpuesto el elemento o probeta de medida, son conformes con las especificaciones de la norma UNE-EN ISO 10140-5:2011.

En el Anexo II, en la figura 1 (planta) se describen las cámaras gráficamente.

6.2 Instrumentación de medida

La instrumentación de medida empleada consta de los siguientes elementos:

- Sonómetro clase 1 analizador modular de precisión en bandas de 1/3 de octava, Investigator modelo 2260, de marca BRÜEL & KJAER. Con N° de serie 2290567;
- Micrófono modelo 4189, de marca BRÜEL & KJAER. Con N° de serie 2275657;
- Preamplificador ZC 0026 de marca BRÜEL & KJAER;
- Calibrador sonoro clase 1 de la marca BRÜEL & KJAER, modelo 4231. Con N° de serie 3000489;
- Fuente sonora omnidireccional, modelo Omnipower 4296, de la marca BRÜEL & KJAER. Con N° de serie 2253674;
- Amplificador de potencia modelo 2716, de la marca BRÜEL & KJAER. Con N° de serie 2253640;



- Ecuadorador gráfico, de la marca DBX, modelo 1315.

Ver fotografías 10 y 11 del Anexo I

7. PROCEDIMIENTO DE MEDIDA

Para las medidas de aislamiento acústico a ruido aéreo en laboratorio se procede según lo establecido en las normas UNE-EN ISO 10140-2:2011 y UNE-EN ISO 10140-4:2011.

Para todas las medidas se ha utilizado la cámara A como local de emisión y la cámara B como local de recepción. El procedimiento empleado para cada una de las mediciones realizadas se especifica a continuación.

Mediante la utilización de un calibrador sonoro se efectuaron comprobaciones de nivel sonoro de la cadena de medida, antes y después de la realización de cada ensayo, con resultados satisfactorios.

7.1 Generalidades

Para el ensayo del aislamiento acústico a ruido aéreo en laboratorio, el índice de reducción acústica (R) se calcula mediante la ecuación siguiente. Las mediciones se realizan en bandas de tercio de octava entre 100 y 5000Hz.

$$R = L_1 - L_2 + 10 \cdot \lg \frac{S}{A} \quad [\text{dB}]$$

Donde,

L_1 nivel medio de presión sonora en el recinto emisor, [dB];

L_2 nivel medio de presión sonora en el recinto receptor, corregido por ruido de fondo, [dB];



S área del elemento constructivo, [m²];

A área de absorción acústica equivalente del recinto receptor, [m²].

El área de absorción acústica equivalente se calcula a partir del tiempo de reverberación (T) medido en la cámara receptora, a partir de la fórmula de Sabine:

$$T = \frac{0,16 V}{A} \quad [\text{s}]$$

Donde,

V volumen de la cámara receptora, [m³];

A absorción acústica total de la cámara receptora, [m²];

Se ha utilizado una única fuente de ruido posicionada en dos posiciones diferentes, por lo que se han obtenido dos valores de aislamiento acústico (R) que se han promediado conforme indica la normativa referenciada:

$$R = -10 \lg \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n 10^{-R_i/10} \quad [\text{dB}]$$

Donde n=2 son las dos posiciones de fuente utilizadas.

7.2 Medida del espectro de emisión (L1)

Se colocó la fuente omnidireccional en dos posiciones (F-1 y F-2) dentro de la cámara de emisión, ecualizando la señal de ruido rosa para obtener un espectro plano de emisión evitando diferencias de nivel entre bandas de tercio de octava adyacentes superiores a 6 dB.

Para cada una de estas posiciones de fuente se obtuvieron medidas en cinco posiciones fijas de micrófono previamente determinadas en la cámara (M-1,..., M-5),



correspondiendo a cada punto un espectro acústico de emisión (L_{1ij} , donde $i = 1, \dots, 5$ y $j = 1, 2$) en bandas de tercio de octava.

7.3 Medida del espectro de recepción (L_2)

Para cada una de las posiciones de fuente en el recinto emisor se obtuvieron medidas en cinco posiciones fijas de micrófono dentro de la cámara receptora. En cada punto se obtuvo el correspondiente espectro acústico de recepción (L_{2lm} , donde $l = 1, \dots, 5$ y $m = 1, 2$) en bandas de tercio de octava.

7.4 Medida del ruido de fondo (B2)

Se realizaron tres medidas del ruido de fondo en la cámara de recepción, situando el micrófono en cada uno de los tres puntos correspondientes (M-1, M-2, y M-3) en bandas de tercio de octava.

7.5 Medida del tiempo de reverberación (T_2)

Se obtuvieron seis medidas de los tiempos de reverberación en la cámara receptora, situando la fuente en dos posiciones (F-1 y F-2) dentro de la cámara receptora y el sonómetro en los tres puntos determinados previamente (M-1, M-2, y M-3) en la misma cámara.

7.6 Evaluación del aislamiento acústico medido

El método de medida especificado anteriormente proporciona el aislamiento acústico a ruido aéreo en función de la frecuencia, en bandas de tercio de octava de 100 a 5000 Hz. Aplicando la norma UNE-EN ISO 717-1 se puede obtener un número único que caracteriza las cualidades acústicas de los elementos ensayados.

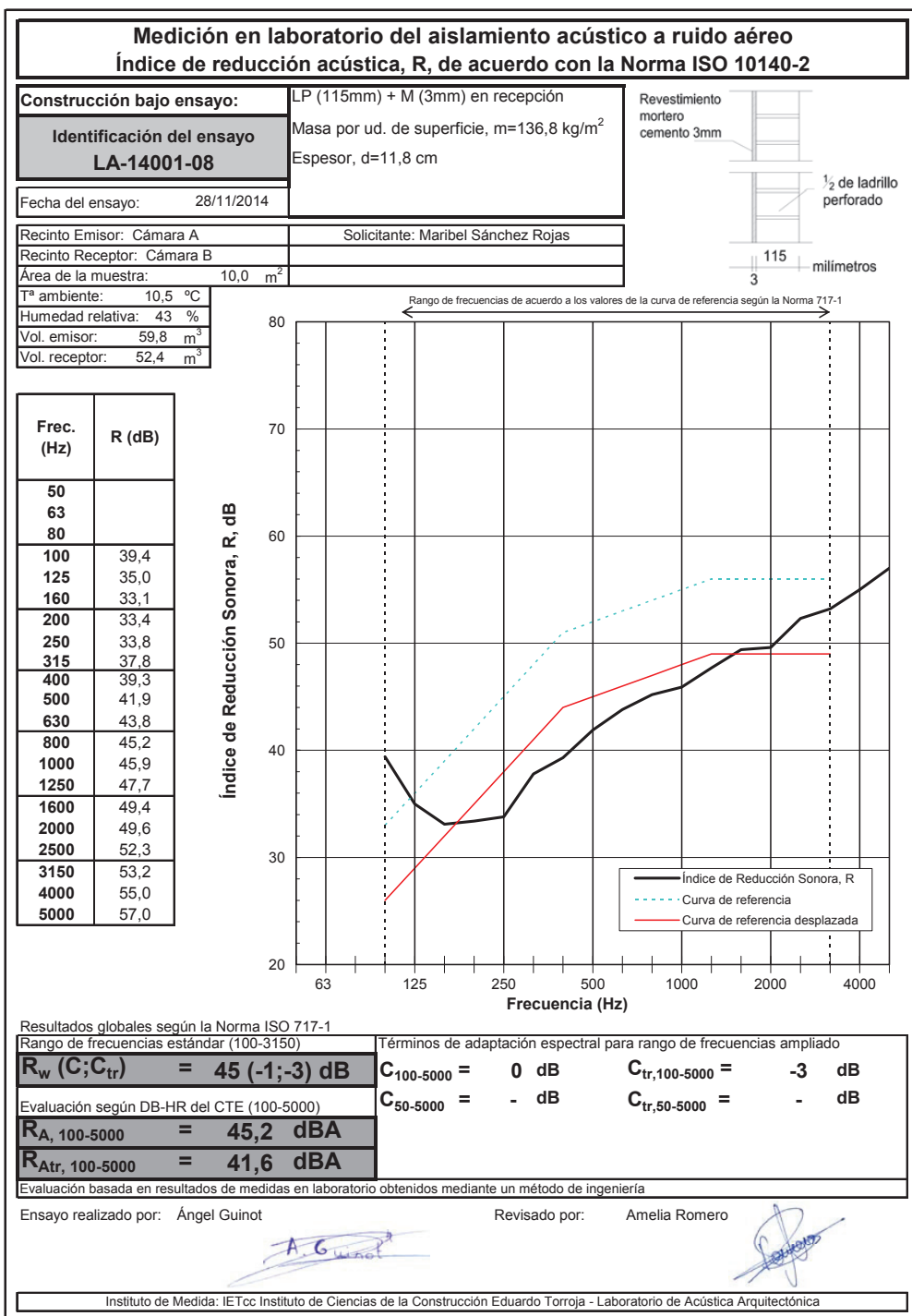


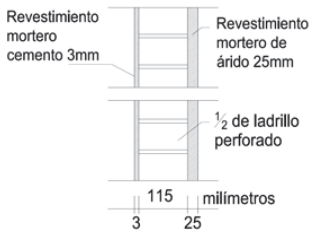
8. RESULTADOS

Para cada ensayo realizado se presenta una hoja de resultados presentados según el formato de la norma UNE-EN ISO 10140-2:2011. Los resultados se expresan en términos de Índice de reducción acústica (R) en bandas de tercio de octava de 100 a 5000 Hz tanto gráfica como numéricamente.

Se indica, además, el resultado global (R_w) y sus correspondientes correcciones espectrales para ruido rosa (C) y para ruido de tráfico (C_{tr}), calculados conforme a la norma UNE-EN ISO 717-1:2013.

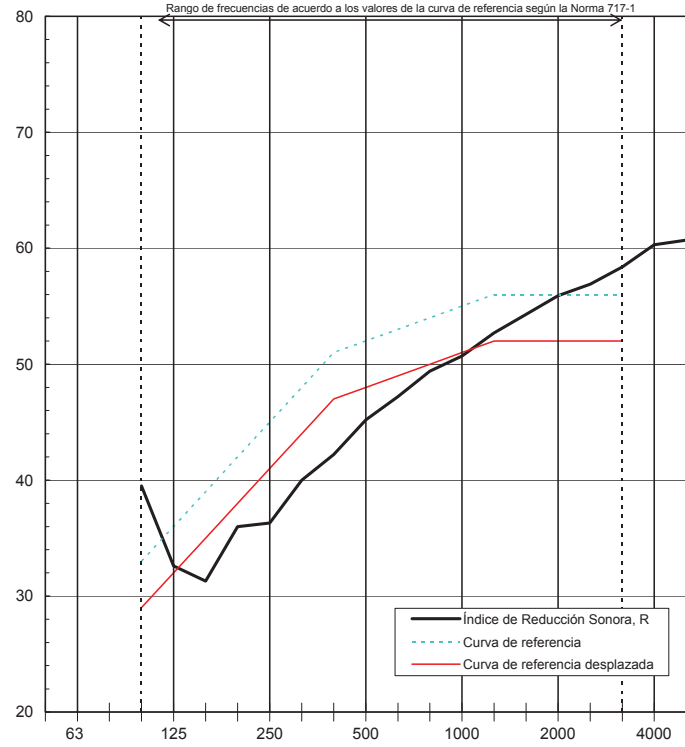
Adicionalmente, se muestran los resultados del valor global de aislamiento acústico a ruido aéreo con corrección para ruido rosa (R_A) y para ruido de tráfico (R_{Atr}), calculados de acuerdo a lo indicado en el DB-HR Documento Básico de Protección frente al ruido de Septiembre del 2009.





Medición en laboratorio del aislamiento acústico a ruido aéreo Índice de reducción acústica, R, de acuerdo con la Norma ISO 10140-2	
Construcción bajo ensayo: Identificación del ensayo <div style="background-color: #cccccc; padding: 2px; text-align: center;">LA-14001-10</div>	MA (25mm) en emisión + LP (115mm) + M (3mm) en recepción Masa por ud. de superficie, $m=185,3 \text{ kg/m}^2$ Espesor, $d=14,3 \text{ cm}$
Fecha del ensayo: 28/11/2014	<div style="display: flex; align-items: center;">  </div>
Recinto Emisor: Cámara A Recinto Receptor: Cámara B	Solicitante: Maribel Sánchez Rojas
Área de la muestra: 10,0 m ²	
Tª ambiente: 10,5 °C Humedad relativa: 43 % Vol. emisor: 59,8 m ³ Vol. receptor: 52,4 m ³	

Frec. (Hz)	R (dB)
50	
63	
80	
100	39,5
125	32,6
160	31,3
200	36,0
250	36,3
315	40,0
400	42,2
500	45,2
630	47,2
800	49,4
1000	50,7
1250	52,7
1600	54,3
2000	55,9
2500	56,9
3150	58,4
4000	60,3
5000	60,7

Índice de Reducción Sonora, R, dB



Resultados globales según la Norma ISO 717-1	
Rango de frecuencias estándar (100-3150) $R_w (C; C_{tr}) = 48 (-1; -5) \text{ dB}$	Términos de adaptación espectral para rango de frecuencias ampliado $C_{100-5000} = 0 \text{ dB}$ $C_{tr, 100-5000} = -5 \text{ dB}$ $C_{50-5000} = - \text{ dB}$ $C_{tr, 50-5000} = - \text{ dB}$
Evaluación según DB-HR del CTE (100-5000)	
$R_{A, 100-5000} = 47,8 \text{ dBA}$	
$R_{Atr, 100-5000} = 43,3 \text{ dBA}$	
Evaluación basada en resultados de medidas en laboratorio obtenidos mediante un método de ingeniería	
Ensayo realizado por: Ángel Guinot	Revisado por: Amelia Romero
	
Instituto de Medida: IETcc Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja - Laboratorio de Acústica Arquitectónica	

9. ANÁLISIS DE RESULTADOS

La estimación de la mejora acústica aportada por el revestimiento objeto de estudio se obtiene a través del Índice de mejora de reducción acústica (ΔR), que se define como la diferencia entre los índices de reducción acústica (aislamiento al ruido aéreo) del elemento básico con y sin el revestimiento:

$$\Delta R = R_{\text{con}} - R_{\text{sin}} \quad [\text{dB}]$$

Dado que las exigencias de aislamiento acústica de fachadas se establecen en el DB HR en términos del ruido de tráfico, el parámetro que se analizará será la mejora de aislamiento para ruido de tráfico:

$$\Delta R_{\text{Atr}} = R_{\text{Atr,con}} - R_{\text{Atr,sin}} \quad [\text{dBA}]$$

9.1 Resumen de resultados

A continuación figura un resumen de resultados de los datos de aislamiento acústico:

	ISO 717-1 (100-3.150Hz)	ISO 717-1 (100-5.000Hz)	CTE-HR (100-5.000Hz)		Incremento de aislamiento sobre muro base	
	R_w (C; Ctr) dB	R_w (C; Ctr) dB	R_A (dBA)	$R_{A, \text{tr}}$ (dBA)	ΔR_A (dBA)	$\Delta R_{A, \text{tr}}$ (dBA)
LA-14.001-08. Muro Base: LP (115mm) + M (3mm)	45 (-1 ; -3)	45 (0 ; -3)	45,2	41,6	-	-
LA-14.001-10. Muro Enfoscado: M (25mm) + LP (115mm) + M (3mm)	48 (-1 ; -5)	48 (0 ; -5)	47,8	43,3	2,6	1,7

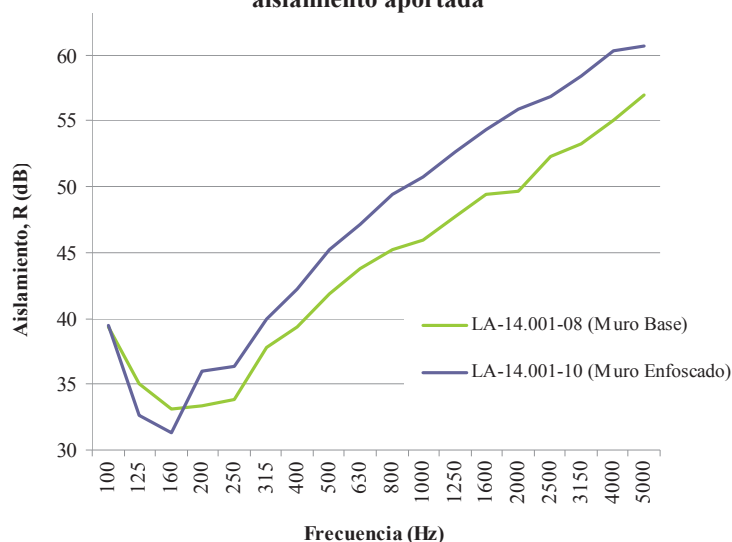
Tabla 1: Resumen de resultados

9.2 Tabla y gráfica comparativas de los espectros de aislamiento acústico a ruido aéreo

Resultados del aislamiento acústico a ruido aéreo (R) y de la mejora de aislamiento (ΔR) expresados en dB en función de la frecuencia expresada en Hz:

Frecuencia (Hz)	LA-14.001-08 R (dB)	LA-14.001-10 R (dB)	Mejora de aislamiento ΔR (dB)
100	38,4	39,5	0,1
125	34,7	32,9	-2,4
160	33,2	31,8	-1,8
200	33,5	36,3	2,6
250	33,9	36,2	2,5
315	37,8	40,2	2,2
400	39,3	42,2	2,9
500	41,8	45,3	3,3
630	43,6	47,4	3,4
800	45,3	49,4	4,2
1.000	45,8	50,9	4,8
1.250	47,6	53,1	5,0
1.600	49,4	54,6	4,9
2.000	49,6	56,0	6,3
2.500	52,3	57,1	4,6
3.150	53,4	58,6	5,2
4.000	55,2	60,3	5,3
5.000	56,9	60,8	3,7

Tabla 2: Comparativa del aislamiento acústico de ambas soluciones y mejora de aislamiento aportada



Gráfica 1: Comparativa del aislamiento acústico de ambas soluciones

9.3 Análisis de resultados

Además de los ensayos en laboratorio existen otras alternativas para la estimación del aislamiento acústico ponderado A que caracteriza a una solución constructiva; se trata de cálculos teóricos que, a partir de la masa por unidad por superficie de la partición, realizan tal estimación. Si bien tales estimaciones son conservadoras y tienden a minorar el valor real del aislamiento, son una buena aproximación para obtener un dato de partida.

Estas ecuaciones son conocidas como “Ley de Masa”:

$$m \leq 150 \text{ kg/m}^2 \quad R_A = 16,6 \cdot \lg m + 5 \quad [\text{dBA}]$$

$$m \geq 150 \text{ kg/m}^2 \quad R_A = 36,5 \cdot \lg m - 38,5 \quad [\text{dBA}]$$

Aplicando tales ecuaciones se obtiene:

	Ley de Masa		Ensayos R_A (dBA)
	m (kg/m ²)	R_A (dBA)	
LA-14.001-08. Muro Base: LP (115mm) + M (3mm)	136,8	40,5	45,2
LA-14.001-10. Muro Enfoscado: M (25mm) + LP (115mm) + M (3mm)	185,3	44,3	47,8

Tabla 3: Comparativa de resultados obtenidos teóricamente y mediante ensayo

Destacan las siguientes observaciones:

- Los valores obtenidos mediante ensayo están entre 3,5 y 5 dBA por encima de los valores obtenidos a partir de estimaciones teóricas;
- El muro base presenta un aislamiento global a ruido de tráfico (R_{Atr}) de 41,6 dBA.



- La aplicación del mortero con árido especial produce una mejora de aislamiento acústico ($\Delta R_{A, tr}$) de 1,7 dBA, alcanzándose un valor global de aislamiento acústico a ruido aéreo con corrección para ruido de tráfico (R_{Atr}) de 43,3 dBA. La gráfica 1 de este informe, así como la curva (LA-14.001-10), manifiestan una mejora de aislamiento incrementando su valor en prácticamente todas las frecuencias, exceptuando en muy bajas frecuencias.
- Existe una caída del aislamiento en torno a la frecuencia de 200 Hz para la fachada sin revestir y en la frecuencia de 160 Hz en la fachada revestida. Esto podría deberse a la frecuencia de coincidencia, frecuencia a la cuál la transmisión de la energía acústica en una partición es máxima y, por tanto, el aislamiento mínimo. Esta frecuencia de coincidencia tiene un valor típico de en torno a 215Hz para una partición de ½ pie de ladrillo perforado, como es el caso. La frecuencia crítica es inversamente proporcional al espesor de la partición y disminuye, por tanto, con dicho espesor. En el caso de la fachada revestida este aumento de espesor debido al revestimiento puede estar provocando este desplazamiento de la frecuencia crítica hasta los 160Hz. Lo importante es siempre que la frecuencia crítica esté fuera del rango de frecuencias que se pretende aislar.

10. CONCLUSIONES

Se ha realizado un estudio acústico mediante ensayos normalizados de aislamiento acústico en laboratorio de una solución constructiva de fachada, antes y después de revestirla con un mortero con árido especial proveniente de residuos cerámicos para valorar la mejora de aislamiento acústico que aporta. Asimismo, se han comparado los resultados obtenidos con las ecuaciones teóricas aplicables.

A efectos de aplicar la legislación actual, el Documento Básico DB HR del CTE, y cumplir las exigencias de aislamiento acústico frente al ruido exterior establecidas en la



tabla 2.1 de este documento, pueden aplicarse dos opciones para el dimensionado de las soluciones constructivas de fachada. Estas opciones son la opción general, mediante un método de cálculo, o la opción simplificada, mediante una tabla de parámetros acústicos requeridos a las soluciones constructivas de fachada.

Para ambas opciones de modelado, el dato de entrada necesario es el aislamiento acústico a ruido aéreo ponderado para ruido de tráfico (R_{Atr}).

A estos efectos, los resultados obtenidos en el laboratorio y que servirían de entrada a los métodos anteriormente comentados son los siguientes:

- Fachada base [LP (115mm) + M (3mm)]: LA-14.001-08:
 $R_{A, tr} = 41,6 \text{ dBA}$
- Fachada revestida [M (25mm) + LP (115mm) + M (3mm)]: LA-14.001-10:
 $R_{A, tr} = 43,3 \text{ dBA}$

Habiéndose alcanzado una mejora de aislamiento a ruido de tráfico (ΔR_{Atr}) de 1,7 dBA.



Este informe consta de diecisiete hojas numeradas, un Anexo I con fotografías y un Anexo II con una figura de las cámaras.

Madrid, 11 de febrero de 2015

Manuel Olaya Adán
Licenciado en Ciencias Físicas

Borja Frutos Vázquez
Dr. Arquitecto

Amelia Romero Fernández
Ingeniero de Telecomunicación

Este informe tiene carácter meramente informativo. Sólo tienen validez legal los informes con firma original o sus copias en papel compulsadas. No se permite la reproducción total ni parcial de este informe sin autorización expresa del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja. Los resultados son válidos para los elementos constructivos ensayados y en las condiciones de trabajo y fechas indicadas.

ANEXO I: FOTOGRAFÍAS



Fotografía 1: Pared base en emisión



Fotografía 2: Pared base en recepción



Fotografía 3: Enfoscado con mortero de la pared en emisión (I)



Fotografía 4: Enfoscado con mortero de la pared en emisión (II)



Fotografía 5: Enfoscado con mortero de la pared en emisión (III)



Fotografía 6: Enfoscado con mortero de la pared en emisión (IV)



Fotografía 7: Enfoscado con mortero de la pared en emisión (V)



Fotografía 8: Enfoscado con mortero de la pared en emisión (VI)



Fotografía 9: Enfoscado con mortero de la pared en emisión (VII)



Fotografía 10: Equipo empleado en las salas acústicas: Amplificador de potencia marca BRÜEL & KJAER

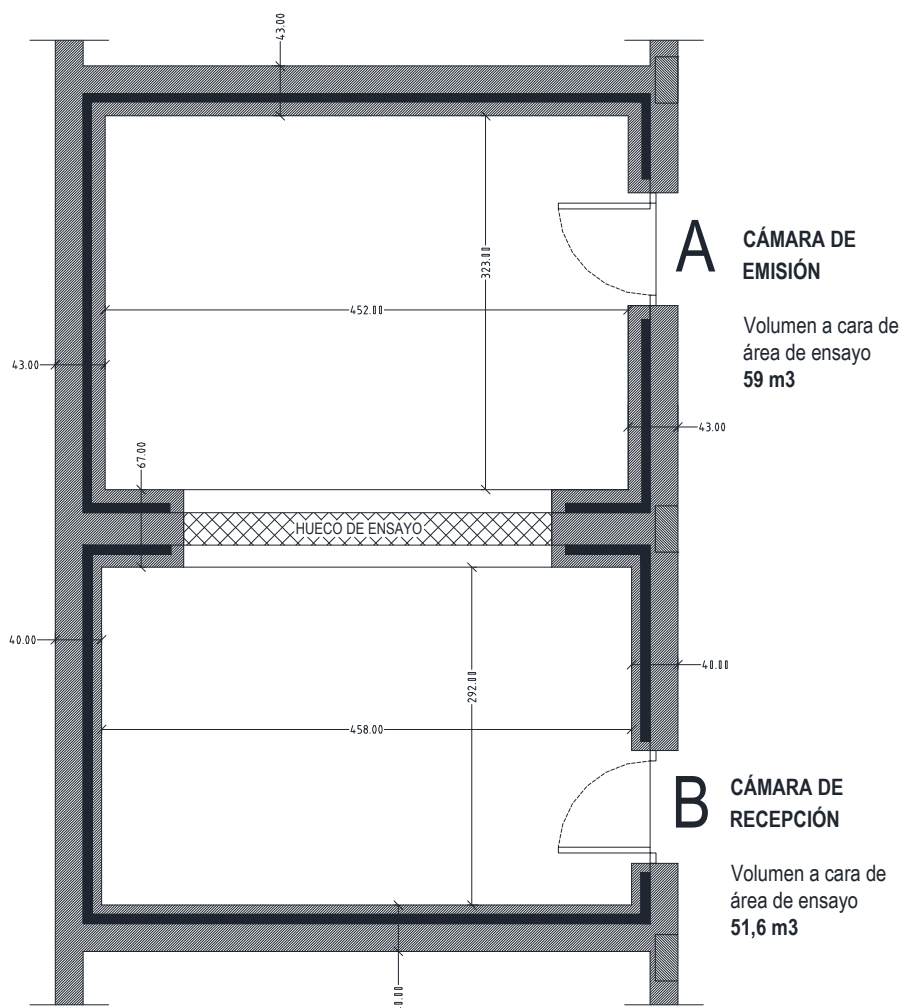


Fotografía 11: Sonómetro de precisión Investigator 2260 y fuente omnidireccional, ambos de la marca BRÜEL & KJÆR

ANEXO II: FIGURA DE LAS CÁMARAS

FIGURA 1: PLANTA DE LAS CÁMARAS ACÚSTICAS

Configuración de cámaras de ensayo con eliminación de las transmisiones indirectas mediante doble cámara flotante independizada de la estructura principal.



Madrid, Julio 2015